İSTATİSTİK FİZİK

F. APAYDIN

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ YAYINLARI/ A-57

İstatistik Fizik

Prof. Dr. Fevzi APAYDIN
H.Ü. Mühendislik Fakültesi
Fizik Mühendisliği Bölümü, Öğr. Üyesi

(Gözden Geçirilmiş 2. Baskı)

Hacettepe Üniversitesi Yayınları
2004

İSTATİSTİK FİZİK

Prof. Dr. Fevzi APAYDIN

H. Ü. Mühendislik Fakültesi
Fizik Mühendisliği Bölümü, Öğr. Üyesi

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ YAYINLARI / A - 57

Bu eserin yayın hakkı Hacettepe Üniversitesine aittir.

İçindeki yazıların tamamı veya bir bölümü Üniversiteden izin alınmadan yayınlanamaz.

Hacettepe Üniversitesi/1988

Bu kitap Hacettepe Bilim Merkezi Derneği tarafından,
ÖZTEK Matbaacılık 'da 2000 adet olarak bastırılmıştır.

ÖNSÖZ

İstatistik Fizik adını taşıyan bu kitap, 1981 yılından bu yana, H.Ü.Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü öğiencilerine üçüncü yıllarının Bahar Döneminde vermekte olduğum İstatistik Fizik dersinin "**Ders Notları**"nın derlenip düzenlenmesinden oluşmaktadır.

Bu kitapta, maddenin enerji, entropi, basınç, ısı sığası, mıknatıslanma gibi ortalama değer alan özellikleriyle, ısıl ve elektriksel iletkenlik, ağdalı akış, kendiliğinden yayılma gibi kinetik özellikleri olasılık kavramlarıyla incelenmeye çalışıldı. Başka bir değişle, maddenin makroskopik, yani gözlenebilen özellikleri, onun mikroskopik, yani atom ya da molekül yapısına bağlı olarak ele alındı. İnceleme boyunca kuantum mekanik yasalar ve kavramlar gözönünde tutuldu. Bazen de, ya karşılaştırma yapmak ya da, özellikle "**taşıma süreçlerinin kinetiği**" bölümünde olduğu gibi, daha kolay ve anlaşılır bir biçimde sonuca ulaşmak için klasik fizik yasalarına başvuruldu.

Onbir Bölümden oluşan bu kitabın ilk beş bölümü, istatistik fiziğin kuramını oluşturmaktadır. Bu nedenle birinci bölümde, olasılık işlemleri ele alındı ve ona bağlı olarak istatistik fiziğin basit bir modeli oluşturuldu. İkinci bölümde, gerekli temel kavramlar, postülatlar ve maddeyi oluşturan parçacıkların kuantum istatiskiği ve buna bağlı olarak maddenin makroskopik durumunu belirleyen istatistiksel ağırlık ele alındı.

Üçüncü bölümde, entropi, sıcaklık, ısı sığası kavramları tanımlanarak, belirgin özellikleri ortaya çıkarıldı. Daha sonra da termodinamik yasalarla istatistiksel bağıntılar arasındaki ilişkiler sergilendi. Dördüncü ve beşinci bölüm, sırasıyla, dağılım ve üleşim (partitation) fonksiyonlarına ayrıldı. Yani dördüncü bölümde, değişik kuantum istatisğine uyan parçacık sistemleri için dağılım fonksiyonları türetildi. Bunların belirgin özellikleri ortaya konduktan sonra klasik yaklaşımdaki biçimleri tartışıldı. Beşinci bölümde de kanonik ve büyük kanonik dağılım tanımları yapılıp özellikleri incelenerek, bunlara ilişkin ortalama değer bağıntıları türetildi.

Kitabın son altı bölümü, ilk beş bölümün bir tür uygulaması biçiminde seçildi. Buna göre, altıncı bölüm; ideal gazların enerji, entropi, ısı sığası, kimyasal potansiyel, basınç gibi gözlenebilen makroskopik özelliklerini içermektedir. Yedinci ve sekizinci bölümde, sırasıyla, çakışık olmayan fermi gazı ve bozon sistemlerinin istatistiksel özellikleri ele alındı. Bu özelliklerin

yüksek ve düşük sıcaklıklardaki değerleri tartışıldı.

Siyah cisim ışıması ve foton gazının istatistiksel özellikleri dokuzuncu ve ideal gazların kinetik kuramı da onuncu bölümün kapsamını oluşturdu. Son olarak, denge durumuna ulaşmamış sistemlerin, ağdalı akış, ısıl ve elektriksel iletkenlik, kendiliğinden yayılma gibi kinetik özelliklerinin incelenmesi onbirinci bölüme bırakıldı.

Bu kitabın bir özelliği, her bölümün sonuna "**örnek çözümler**" diye bir kesimin eklenmiş olmasıdır. Seçilen örnekler, bir takım verilerden bilinmeyen nicelikleri sayısal olarak bulmayı istemeden çok, metin içinde geçmeyen bazı önemli fiziksel kavramları türetmeye yöneliktir. Böylece okuyucu, metin içinde geçen temel ilkeleri, önemli saydığı ya da ilgi duyduğu alana kaydırmak için örneklerini kendi kendine seçebilecektir.

Kitabın ikinci bir özelliği de, verilen örneklerden bir çoğunun ayrı bölümlerde tekrar edilmesidir. Çoğumuz tarafından yadırganabilecek böyle bir yöntemin amacı, bir örneği değişik başlık altındaki bölümlerde yeniden çözmek değil, onu değişik istatistik fizik kavramlarıyla incelemektir. Bir örnek vermek gerekirse, "**basit titreşici**" önce ikinci, sonra üçüncü ve daha sonra da beşinci bölümlerde ele alınarak incelendi. İlkinde "**girilebilir kuantum durumları**" ikincisinde "**entropi ve sıcaklık**" üçüncüsünde de " **üleşim fonksiyonu**" gibi değişik kavramlar gözönünde tutuldu.

Bir sömestrelik bir dersin ders notlarından böyle bir kitabın oluşmasındaki en büyük etken, üyesi bulunduğum Fizik Mühendisliği Bölümü'nün tüm öğretim üyeleriyle öğrencilerinin istek ve arzularıdır. Onların bu istek ve arzularını yerine getirmeyi onurlu bir görev saydım. Bu görevi yerine getirebildiğim ölçüde de mutlu olacağım. Ayrıca kitabı, baskıdan önce, sonuna kadar okuyarak, benim için son derece değerli, önerilerde bulunan Doç. Dr. Yiğit GÜNDÜÇ'ün bu ilgi dolu davranışını her türlü takdirin üstünde tutmak isterim. Kitabın her satırını büyük bir özen ve titizlikle daktilo eden Bayan Belgin ŞENAYDIN'ı kutlamak isterim.

Son olarak, alışılagelen klasik termodinamik dışında modern bir görüşle düzenlediğimi sandığım bu kitabın; Üniversitelerimizin bir çoğundaki Fizik Mühendisliği, Fizik Lisans ve Fizik Öğretmenliği programlarında yer alan İstatistik Fizik dersleri için kaynak kitap olarak bir açığı doldurabileceğini umarım.

ANKARA, 1988

F. APAYDIN

İÇİNDEKİLER

I. İSTATİSTİK FİZİKTE OLASILIK İŞLEMLERİ (1-36)

1.1. Amaç 1

1.2. Klasik Termodinamik, İstatistik Fizik ve Kinetik Kuram 1

1.3. Sistem 5

1.4. Olasılık 5

1.5. Olasılık İşlemleri 6

1.5a. Olasılıkların Tamlık Koşulu

1.5b. İstatistiksel Olarak Bağımsız Olaylarda Olasılık

1.5c. Olasılıkların Toplanması

1.6. Denge Durumunda Dağılım ve Dalgalanmalar 9

1.7. Binom Dağılımı 12

1.8. Ortalama İşlemleri 16

1.8a. Bir Toplamın Ortalama Değeri

1.8b. İki Fonksiyonun Çarpımın Ortalaması

1.8c. Bir Değişkenin Dağılganlığı-İkinci Moment

1.9. Binom Dağılımında Ortalama Değerler 18

1.10. Örnek Çözümler 21

1. Zayıf Etkileşmeli Parçacıklarda Olasılık İşlemleri

2. Gauss Dağılımı

3. Magnetik Alan İçindeki Spin Sisteminde Olasılık İşlemleri

4. Gelişigüzel Yürüme Hareketi

5. Poisson Dağılımı

6. Yedi Spinli Sistemde Şekillenim

7. Özdeş Dört Zarla Elde Edilen Şekillenim

8. Özdeş Dört Zarla Yapılan Gözlemde Olasılık İşlemleri

1.11. Bölüm Sonu Sorular 34

II. İSTATİSTİK FİZİKTE TEMEL KAVRAMLAR (37-102)

2.1. Amaç 37

2.2. Makroskopik ve Mikroskopik Durum 37

2.2a. Evre Uzayı

2.2b. Kuantum Durumları

2.2c. Girilebilir Durumlar

2.3. Temel Postülatlar 45

2.4. Girilebilir Durumların Saptanması 46

2.4a. Tek Boyutlu Uzayda Hareket Eden Bir Parçacığın Kuantum Durumları

2.4b. İki Boyutlu Uzayda Hareket Eden Bir Parçacığın Kuantum Durumları

2.4c. Üç Boyutlu Uzayda Hareket Eden Bir Parçacığın Kuantum Durumları

2.4d. Klasik Fizik Yasalarına Göre Bir Parçacığın Girilebilir Durumları

2.5. Mikroskopik Durumların Sayısı (İstatistiksel Ağırlık) 58

2.5a. Maxwell-Boltzmann Parçacıklarında İstatistiksel Ağırlık

2.5b. Bose-Einstein Parçacıklarında İstatistiksel Ağırlık

2.5c. Fermi-Dirac Parçacıklarında İstatistiksel Ağırlık

2.6. Makroskopik Sistemlerde Basit Etkileşmeler 67

2.7. Tersinir, Tersinmez Süreçler 71

2.8. Örnek Çözümler 72

1. Sıfır Spinli MB Parçacıklarında Dağılım
2. Gelişigüzel Yürüme Hareketinde Girilebilir Durumlar
3. Basit Titreşide Girilebilir Durumlar
4. N Halkalı Zincirde Girilebilir Durumlar
5. Magnetik Alan İçindeki Spin Sisteminde Girilebilir Durumlar
6. Isıl Etkileşme İçinde İki Spin Sistemi
7. Altı Özdeş Topun Dört Özdeş Kutuya Dağılımı
8. Tek Spinli Sistemde Dört Spinli Sistemin Etkilemesi
9. Tek Spinli Sistemde N Spinli Sistemin Etkileşmesi
10. $g_i >> N_i$ Yaklaşımında BE Parçacıkları
11. Dört Enerji Düzeyli Sistem
12. Isıl Etkileşmede İstatistiksel Ağırlık

2.9. Bölüm Sonu Sorular 100

III. İSTATİSTİK FİZİKTE ENTROPİ (103-150)

3.1. Amaç 103

3.2. Entropi ve Sıcaklık 105

3.3. Entropinin Enerjiye Göre Davranışı 107

3.4. Entropinin Artma Eğilimi Göstermesi 109

3.5. Kapalı Bir Sistemde Entropinin Artma Eğilimi Göstermesi 109

3.6. Genel Etkileşme İçindeki Sistemlerde Entropi 113

3.7. Kimyasal Potansiyel 116

3.8. Negatif Mutlak Sıcaklık 117

3.9. Bir Makroskopik Sistemin Isı Sığası 121

3.10. Termodinamik Yasalar ve İstatistiksel Bağıntılar 123

3.10a. Termodinamiğin Sıfırıncı Yasası

3.10b. Termodinamiğin Birinci Yasası

3.10c. Termodinamiğin İkinci Yasası

3.10d. Termodinamiğin Üçüncü Yasası

3.10e. Makroskopik Sistemin Durum Denklemi

3.11. Örnek Çözümler 126

1. Entropide Neden Fiziksel Boyut
2. Basit Titreşici
3. Enerjisi Üstten Sınırlı Sistemde Entropi
4. İki Düzeyli Makroskopik Sistem
5. Gibbs Çelişkisi
6. Magnetik Alan İçindeki Spin Sistemi
7. Magnetik Soğutma
8. Isı Deposu
9. Isıl Etkileşmede Entropi Değişimi
10. İdeal Gazlarda Kimyasal Potansiyel
11. N Halkalı Zincirde Durum Denklemi
12. Spin Sisteminde Kimyasal Potansiyel

3.12. Bölüm Sonu Sorular 148

IV. İSTATİSTİK FİZİKTE DAĞILIM FONKSİYONLARI (151-174)

4.1. Amaç 151
4.2. Bozon Dağılım Fonksiyonu 152
4.3. Fermiyon Dağılım Fonksiyonu 154
4.4. Foton Dağılım Fonksiyonu 155
4.5. Fonon Dağılım Fonksiyonu 156
4.6. Maxwell-Boltzmann Dağılım Fonksiyonu 157
4.7. Klasik Yaklaşımda Dağılım-Boltzmann Dağılım Fonksiyonu 160
4.8. Örnek Çözümler 161
1. Bozonlarda Entropi, Sıcaklık ve Kimyasal Potansiyel
2. BE, FD, MD İstatistiğinde n ile μ Arasındaki İlişki
3. İki Bozonun Aynı Kuantum Durumunda Bulunma Olasılığı
4. n Bozonlu Bir Sistemin n+1 Bozonlu Bir Sistem Olma Olasılığı
5. İki Düzeyli Bir Sistemde Geçiş Olasılığı
6. Çekirdek Spin Fonksiyonlarının İstatistiksel Ağırlığı

4.9. Bölüm Sonu Sorular 173

V. İSTATİSTİK FİZİKTE ÜLEŞİM FONKSİYONLARI (175-228)

5.1. Amaç 175
5.2. Kanonik Dağılım-Boltzmann Çarpanı 176
5.3. Büyük Kanonik Dağılım-Gibbs Çarpanı 178
5.4. Klasik İstatistik Fizikte Üleşim Fonksiyonu 180
5.5. Kanonik ve Büyük Kanonik Kümede Ortalama Değerler 182
5.5a. Kanonik Kümede Ortalama Enerji
5.5b. Büyük Kanonik Kümede Ortalama Enerji
5.5c. Kanonik Kümede Makroskopik İş
5.5d. Kanonik Kümede Entropi
5.5e. Kanonik Kümede Serbest Enerji
5.5f. Büyük Kanonik Kümede Serbest Enerji
5.6. Eşüleşim Kuramı 188
5.7. Örnek Çözümler 191
1. Kanonik Kümede Enerjideki Dağılganlık
2. Büyük Kanonik Kümede Parçacık Sayısındaki Dağılganlık
3. İki Düzeyli Sistem
4. İki Düzeyli Spin Sisteminde Mıknatıslanma
5. Basit Titreşici
6. Katılarda Özısı
7. Paramagnetizm

8. Z ile Z_B Arasındaki İlişki
9. Kanonik Kümede Parçacık Sayısındaki Dağılganlık
10. N Halkalı Zincirde Gerilme Kuvveti
11. Elektriksel Kutuplanma
12. NMR
13. Poisson Dağılımı

5.8. Bölüm Sonu Sorular 225

VI. İDEAL GAZLAR (229-284)

6.1. Amaç 229

6.2. İdeal Gazlarda Üleşim Fonksiyonu 230

6.2a. Ötelenme Hareketine Karşı Gelen Üleşim Fonksiyonu
6.2b. Dönme Hareketine Karşı Gelen Üleşim Fonksiyonu
6.2c. Titreşim Hareketine Karşı Gelen Üleşim Fonksiyonu
6.2d. Elektronik Üleşim Fonksiyonu
6.2e. Çekirdek Üleşim Fonksiyonu

6.3. Tek Atomlu Moleküllerde Üleşim Fonksiyonu 237

6.4. İki Atomlu Moleküllerde Üleşim Fonksiyonu 237

6.5. Çok Atomlu Moleküllerde Üleşim Fonksiyonu 242

6.6. Tek Atomlu İdeal Gazlarda Termodinamik Nicelikler 243

6.6a. Kimyasal Potansiyel
6.6b. Ortalama Enerji
6.6c. Entropi
6.6d. Isı Sığası
6.6e. Durum Denklemi

6.7. İdeal Gazlarda Denge Durumu : Kütle-Etki Yasası 248

6.8. Örnek Çözümler 252

1. Klasik Dönme Hareketi
2. CO_2 Gazında Termodinamik Nicelikler
3. CH_4 Gazında Termodinamik Nicelikler
4. $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ Tepkimesi
5. Argon Gazında Termodinamik Nicelikler
6. İdeal Gazlarda c_v ve c_p Arasındaki İlişki
7. İdeal Gazlarda Değişmez Entropi Altında Genişleme
8. Carnot Çevrimi
9. Hidrojen Molekülü
10. HD Molekülü
11. Evrensel Çekim Altında İdeal Gaz

12. He Atomu
6.9. Bölüm Sonu Sorular **281**

VII. FERMİYON SİSTEMLERİNİN İSTATİSTİKSEL ÖZELLİKLERİ (285-313)

7.1 Amaç **285**
7.2. Tek Boyutlu Fermi Gazında Taban Enerjisi **288**
7.3. Tek Boyutlu Fermi Gazında Durum Yoğunluğu **290**
7.4. Üç Boyutlu Fermi Gazında Durum Yoğunluğu **291**
7.5. Üç Boyutlu Fermi Gazının Taban Enerjisi **293**
7.6. Fermi Gazında Termodinamik Nicelikler **294**
7.6a. Ortalama Parçacık Sayısı
7.6b. Ortalama Enerji
7.6c. Isı Sığası
7.6d. Fermi Gazında Üleşim Fonksiyonu
7.6e. Entropi
7.6f. Serbest Enerji
7.6g. Basınç
7.7. Örnek Çözümler **305**
1. Bakır Metalinde Fermi Sıcaklığı
2. Bakır Metalinde Isı Sığası
3. Nükleon Fermi Gazı
4. Çakışık Olmayan Fermi Gazı İçin Bir Koşul
5. Fermi Gazında Durum Denklemi
7.8. Bölüm Sonu Sorular **312**

VIII. BOZON SİSTEMLERİNİN İSTATİSTİKSEL ÖZELLİKLERİ (314-345)

8.1. Amaç **314**
8.2. Einstein Modeli **315**
8.3. Debye Modeli **318**
8.3a. Fononlarda Durum Yoğunlaşması
8.3b. Debye T^3 Yasası
8.3c. Fonon Gazının Düşük Sıcaklıklardaki Entropi ve Serbest Enerjisi
8.3d. Debye Modeline Göre Yüksek Sıcaklıklarda Isı Sığası
8.4. Bozon Gazı **327**
8.4a. Bose-Einstein Yoğunluğu
8.4b. Düşük Sıcaklıklarda Isı Sığası
8.4c. Yüksek Sıcaklıklarda Bozon Gazı
8.5. Örnek Çözümler **336**

1. Bazı Metallerde Debye Sıcaklığı
2. Debye Modeline Göre Fononlarda Entropi
3. Grafit
4. Fonon Gazında Termodinamik Nicelikler
5. Sıfır Spinli Bozonlarda Kimyasal Potansiyel

8.6. Bölüm Sonu Sorular **344**

IX. FOTON GAZI VE SİYAH CİSİM IŞIMASI **(346-368)**

9.1. Amaç **346**
9.2. Foton Modu Yoğunluğu **347**
9.3. Planck Işıma Yasası **348**
9.4. Foton Enerji Akısı **352**
9.5. Foton Gazında Termodinamik Nicelikler **354**
9.6. Örnek Çözümler **357**

1. λ ve υ'ye Göre Foton Modu Yoğunluğu
2. Planck, Wien ve Rayleigh-Jeans Işıma Yasaları
3. Wien Yerdeğiştirme Çarpanın Değeri
4. Siyah Cisim Işıması, Sayısal Örnek
5. Siyah Cisim Olarak Güneş
6. Bir Oyuk İçindeki Siyah Cisim
7. Foton Gazında Ortalama Foton Sayısı ve Enerji

9.7. Bölüm Sonu Sorular **367**

X. İDEAL GAZLARDA KİNETİK KURAM **(369-391)**

10.1. Amaç **369**
10.2. Maxwell Hız Dağılımı **370**
10.3. Hız Uzayında Molekül Yoğunluğu **373**
10.4. Hız Bileşeni Dağılımı **374**
10.5. Molekül Akısı **378**
10.6. Gaz Akışı **380**
10.7. Momentum ve Basınç Taşınımı **382**
10.8. Örnek Çözümler **383**

1. Helyum Gazının Buhar Basıncı
2. Hız Bileşenin Mutlak Değerinin Ortalaması
3. Atmosfer Basınç Yasası
4. Kinetik Enerjinin En Olası Değeri
5. Gaz Sızıntısı

10.9. Bölüm Sonu Sorular **390**

XI. TAŞIMA SÜREÇLERİNİN KİNETİK KURAMI (392-427)

11.1. Amaç 392
11.2. Çarpışma Olasılığı 393
11.3. Yaşam Bağıntısı 394
11.4. Toplam Saçılma Tesir Kesiti 396
11.5. Genel Taşıma Denklemi 400
11.6. Ağdalı Akış (Viskozluk) 402
11.7. Isıl İletkenlik 405
11.8. Kendiliğinden Yayılma Hareketi 408
11.9. Elektriksel İletkenlik 410
11.10. Örnek Çözümler 414
1. Yayılma Denklemi
2. Karşılıklı Yayılma
3. İvmesiz Akış
4. Argon Gazının Ağdalı Akış Katsayısı
5. Yalıtkanlarda Isıl İletkenliğin Sıcaklığa Bağlılığı
6. Metallerde Isıl İletkenlik
7. Parçacık Akışı

11.11. Bölüm Sonu Sorular 426

KAYNAKLAR (428-429)

EKLER (430-448)

DİZİN (449-456)

I. İSTATİSTİK FİZİKTE OLASILIK İŞLEMLERİ

1.1. Amaç

Bu bölümde, İstatistik Fiziğin Yöntem ve Kuramlarını oluştururken sık sık başvurulacak olan temel tanımlar ve olasılık kavramları ele alınacaktır. Maddenin makroskopik özelliklerini inceleyen **Klasik Termodinamik ve İstatistik Fizik** arasındaki benzerlik ve farklılık ortaya konacaktır. Olasılık Kavramları tanımlandıktın sonra, makroskopik özelliklerin araştırılmasında uygulanacak olan istatistiksel yöntemin basit bir örneği, ya da küçük bir modeli, **Binom Dağılımı** adı altında incelenecektir. Böylece bu bölümde bir yandan temel kavramlar oluşturulacak, bir yandan da İstatistik Fiziğin küçük bir modeli kurulacaktır.

1.2. Klasik Termodinamik, İstatistik Fizik ve Kinetik Kuram

Klasik Termodinamik ve İstatistik Fizik; katı, sıvı, gaz ya da elektromagnetik ışınım gibi çok parçacıklı sistemlerin makroskopik özelliklerini inceler ve onlara ilişkin deneysel ölçümleri gerçekleştirecek yöntemler oluşturur.

Çok az sayıda ilke ve kurama dayılı **Klasik Termodinamik**, deneysel yani ölçüme dayalı bir yöntem olarak bilinir. Maddenin yalnızca makroskopik ölçekteki özelliklerini inceler ve bu özellikler arasında ilişki kurmaya çalışır. Örneğin **Klasik Termodinamik**, bir gazın değişmez hacim altındaki öz ısısı ile değişmez basınç altındaki öz ısısını ölçer ve bu iki nicelik arasında ilişki kurmaya çalışır. Ancak bu iki niceliğe etki eden molekülsel yapı üstünde ne durur ne de herhangi bir hipotez ileri sürer. Bu demektir ki, Klasik Termodinamik, çok sayıda atom ya da moleküllerin sıcaklığa bağlı **genleşme, sıkışma, öz ısı, enerji akısı, magnetik ve dielektrik gibi makroskopik** nicelikleri belirleyen bağıntılar türetir.

Klasik Termodinamiğin böyle bir yöntem içermesi doğal karşılanmalıdır. Çünkü, maddenin yukarıda anılan özelliklerinin deneysel olarak incelenmesi, maddenin molekülsel yapısının incelenmesinden önceki yıllara rastlar. Böylece maddenin molekülsel yapısını bilmeksizin, özellikle sıcaklığa ilişkin, makroskopik özelliklerini ölçerek elde edilen değerleri bazı Klasik Fizik yasaları ile birleştirip sonuca gitmek Klasik Termodinamik incelemeyi oluşturmaktadır.

Öte yandan, çok sayıda parçacıktan oluşan bir sistemde, parçacıkların bireysel ilişkilerine dayılı yeni kavramlar, maddenin atomik yapısının incelenmesinden sonraki yıllara rastlar. Sistemin makroskopik özelliklerinin, sistemi oluşturan parçacıkların bireysel hareketlerine ilişkin yeni kavramları kullanarak incelenmesi **İstatistik Fiziği** oluşturur. Eğer parçacıkların bireysel hareketlerine dayalı yeni kavramlar klasik fizik yasalarına göre incelenmiş ise bu kavramları kullanarak türetilen istatistik fizik, **Klasik İstatistik Fizik** adını alır. Öte yandan kuantum mekaniksel yasalara dayalı olarak oluşturulan istatistik fiziğe de **Kuantum İstatistik Fizik** adı verilir.

Maddenin yapı taşı olan atom ve moleküllerin davranışı ve mikroskopik özellikleri, kuantum mekanik yasalarınca, tüm ayrıntısı ile belirlenebilmektedir. O halde, atom ve moleküllerin mikroskopik özelliklerini belirleyen aynı kuantum mekaniksel yasalar kullanılarak çok sayıda parçacıktan oluşan sistemlerin, özellikle, sıcaklığa ilişkin makroskopik özelliklerinin de incelenebileceği beklenebilir. Böyle bir beklenti, çoğu kez gerçekleşmeyebilir. Her ne kadar kuantum mekaniğinde bir tek parçacık için hareket denklemi yazıp çözüme gidilebiliniyorsa da, makroskopik sistemin çok sayıda parçacıktan oluşmasının yarattığı güçlük böyle bir incelemeyi zorlaştırır. Ayrıca bazı makroskopik özellikler kuantum mekaniksel yasaların, sistemin yalnızca atom ya da moleküllerine uygulanması ile anlaşılmaz. Örneğin, basit atomlardan oluşan bir gaz sisteminin farklı özelliklerde sıvı duruma geçmesini, atomların mikroskopik özelliklerini çözümleyerek anlamak olanaksızdır.

Yukarıda sayılan ve benzeri nedenler, **Avogadro** sayısına yakın sayıda parçacıktan oluşan **çok parçacıklı** bir sistemin makroskopik özelliklerinin incelenmesinin çok zor olduğunu göstermektedir. Bu zoru kolaylaştırmanın bir yolu, bir sistemin ölçülebilen makroskopik özelliklerine **istatistiksel bir yapı** kazandırmaktır. Yani bir sistemin herhangi bir makroskopik davranışının, o sistemi oluşturan parçacıkların herbirinin mikroskopik davranışlarının **ortalamasına** karşı geldiğini varsaymaktır.

İşte, çok sayıda parçacıktan oluşan bir sistemde ölçülebilen makroskopik özelliklerin incelenmesi için o sisteme, kendini oluşturan parçacıkların mikroskopik davranışlarının ayrıntısına inmeden, **olasılık kavramlarının** uygulanması **İstatistik Fizik Yöntemini** oluşturur.

Termodinamik niceliklerin kuantum mekaniksel yasalarla incelenmesinde gözönünde tutulan en önemli etken sistemin **durgun kuantum durumlarıdır**. Çünkü kuantum durumları bilinen bir sistemin **entropisi** de bilinir.

Öte yandan entroposi bilinen bir sistem de **sıcaklık, basınç, kimyasal potansiyel, mıknatıslanma** gibi makroskopik nicelikler de bilinir. Enerjisi değişmez kalan bir sistemde durgun kuantum durumu, bir parçacığı herhangi bir hacim elemanı içinde bulma olasılığının zamandan bağımsız olması özelliğini taşır. Bu ise, **Klasik Termodinamikte** denge durumundaki bir sistemin tanımı ile özdeştir. Böylece bir sistemin **durgun kuantum durumu**, o sistemin gözlenebilen tüm fiziksel özelliklerinin zamandan bağımsız olmasını sağlayan bir koşul olarak karşımıza çıkar.

Çok sayıdaki atom ya da moleküller için geçerli olduğu kadar **fotonlar**, katılardaki **esnek dalgalar** ve kuantum mekaniğindeki **dalga fonksiyonları** için de geçerli olan istatistiksel yöntem, bu özelliği nedeniyle Klasik Termodinamik yöntemden daha üstün ve daha çok uygulama alanına sahip olan bir yöntemdir.

Öte yandan makroskopik niceliklerin istatistiksel yöntemlerle incelenmesinde temel öğe olarak ele alınan kuantum durumları yerine, sistemi oluşturan parçacıkların hızlarını ele alarak yapılan inceleme **Kinetik Kuram** adını almaktadır. Gerçekte **Kinetik Kuram**, klasik fizikte bilinen yasaları, sistemin molekülsel yapısını gözönünde tutarak, uygular ve makroskopik niceliklerin büyüklüklerini bulmaya çalışır. Daha sonra da bulunan nicelikler ile molekülsel hareketler arasında ilişki kurar.

Makroskopik niceliklerin olasılık kavramlarına dayalı olarak yapılan incelemelerinde aşağıdaki özellikler gözönünde tutulur.

i) Bir makroskopik hacme yerleşmiş bir sistem çok sayıda molekül içerir. Böylece, yalnızca çok sayıdaki parçacıkların oluşturduğu sistemlere kolaylıkla uygulanabilen olasılık kuramlarının kullanılmasına olanak sağlamış olur.

ii) Sistemi oluşturan moleküllerin aralarındaki uzaklık, moleküllerin kendi çaplarından daha büyüktür. Böylece incelenmekte olan sistemde moleküller arası etkileşmelerin son derece zayıf olması sağlanmış olur.

iii) Sürekli olarak hareket içinde olan moleküller arasında oluşan çarpışmalar **esnek çarpışma** türünde olduğu kabul edilir.

iv) Sistemi oluşturan parçacık, atom ya da moleküller, sistem üzerine herhangi bir dış etken uygulanmadığı zaman, homojen bir dağılım gösterirler. Yani bir V hacmindeki toplam molekül sayısı N ise, birim hacimdeki molekül sayısı.

$$n = N / V \qquad (1.1)$$

dir. Bu demektir ki, sistem içinde herhangi bir biçimde seçilen dV hacmindeki molekül sayısı,

$$dN = ndV \tag{1.2}$$

bağıntısına uyar.

v) Sistemi oluşturan moleküllerin hız vektörleri düzgün bir dağılım gösterirler. Yani bu hız vektörleri bir 0 noktasına taşındığı zaman, tüm hız vektörleri merkezi 0 ve yarıçapı r olan bir küre oluştururlar. Tıpkı bir noktasal ışık kaynağından salınan ışık ışınlarının kaynak çevresinde bir küre oluşturdukları gibi. Böylece r yarıçaplı bir küre yüzeyi molekül sayısına eşit sayıda hız vektörü tarafından delinir. O halde küre yüzeyindeki deliklerin yüzeye homojen bir biçimde dağıldığı kabul edilir. Buna göre küre üzerinde birim yüzeydeki deliklerin ortalama sayısı, toplam molekül sayısı N olmak üzere,

$$N / 4\pi r^2 \tag{1.3}$$

olacaktır. Eğer küre yüzeyinde küçük bir dA alanı seçilirse, bu alanı kesen hız vektörlerinin sayısı,

$$dN = NdA / 4\pi r^2 \tag{1.4}$$

olacaktır. Burada, değişkenleri (r, θ, ϕ) olan polar koordinat sistemi gözönüne alınırsa,

$$dA = r^2 \sin\theta d\theta d\phi$$

olacağından,

$$dN(\theta,\phi) = \frac{N}{4\pi} \sin\theta d\theta d\phi \tag{1,5}$$

yazılır. Yani hız vektörleri, θ ve θ + dθ ile ϕ ve ϕ +dϕ aralığında yayılan molekül yoğunluğu,

$$dn(\theta,\phi) = \frac{n}{4\pi} \sin\theta d\theta d\phi \tag{1.6}$$

olacaktır.

1.3 Sistem

Klasik termodinamikte sistem, belli bir sınırla çevrelenmiş evren parçası olarak tanımlanır. Bu sınır içinde kalan katı, sıvı, gaz gibi maddeler ile dipol ve foton toplulukları ya da elektron, proton gibi bir tek parçacık bir sistemdir. Öte yandan sistemi çevreleyen sınır, bir kap içindeki gaz moleküllerini çevreleyen kabın duvarları gibi gerçek sınır olabileceği gibi tümüyle varsayıma dayalı bir fiziksel nesne de olabilir. Örneğin bir A sistemi başka bir B sistemi ile enerji alışverişi içinde ise, B sistemi A sistemi için çevredir.

Bir sistem çevresi ile enerji alış verişi içinde değilse, bu sisteme **Yalıtık Sistem** denir. Öte yandan bir sistem ile çevresi arasında madde taşınımı yoksa bu sisteme **Kapalı Sistem** denir. Aksi halde sistem **Açık Sistem** dir.

İstatistik fizik de, tıpkı klasik termodinamik gibi, bir buz parçası, bir bakır teldeki elektronlar, bir kap içindeki moleküller ya da atomlar gibi gerçek nesnelerle uğraşır. O halde makroskopik özelliklerin incelendiği bir sistem gerçek bir nesnedir ve ços sayıda parçacıktan oluşur.

1.4 Olasılık

Makroskopik bir sistemde, incelenmek istenen bir fiziksel nicelik, ortalama bir davranışa sahip ve sürekli değişme eğilimi içindedir. O halde böyle bir özelliğe sahip bir fiziksel nicelik için yapılan gözlem sonunda, nelerin olduğunu ya da nelerin olabileceğini anlamak bir **olasılık** sorunudur.

Diyelim ki, bir makroskopik sistemde, t_1 , t_2...t_N gibi ardışık zamanlarda N tane gözlem yapılmış olusun. Yine diyelim ki, yapılan N tane gözlemden N_r tanesinde sistem bir r durmunda bulunsun. Buna göre, sistemi r durumunda bulma olasılığı,

$$P_r = \frac{N_r}{N} \tag{1.7}$$

bağıntısı ile tanımlanır. Burada gözlem sayısı N arttıkça P_r'nin belli bir değere ulaşacağı varsayılır. Başka bir değişle, sistemi r durumunda bulma olasılığı P_r nin belli bir değere ulaşacağı gözlem sayısını belirlemek bir kestirim ya da bir önsezi işidir. Örneğin, düzgün yapıdaki bir **metal para** ile hile yapmadan bir tek atışta **yazı** geleceğini bilmenin hiçbir yolu yoktur. Ancak çok sayıda atış yaptıktan sonra eşit sayıda yazı ve tura geleceği kestirilebilir.

(1.7) bağıntısı ile tanımlanan olasılık bizi, doğal olarak, bir fiziksel niceliğin **ortalama değeri** kavramına götürür. Diyelim ki, makroskopik sistemde bir A fiziksel niceliği gözlenmek isteniyor. Sistem bir r durumunda iken A için gözlenen değer A_r olsun. Tanım olarak, bu sistem üzerine yapılan gözlemler sonunda A niceliği için bulunan ortalama değer,

$$\overline{A} = \sum_r A_r P_r = \frac{1}{N} \sum_r A_r N_r \qquad (1.8)$$

bağıntısı ile verilir.

Bu şekilde tanımlanan ortalama, bir tek sistem üzerine alınan **zaman ortalama değerdir**. Çünkü, (1.8) bağıntısındaki Nr değerleri ardışık zamanlarda belirlenen değerlerdir. Fiziksel niceliklerin ortalama değerleri başka şekilde de tanımlanabilir. Bir tek sistem yerine aralarında ısıl denge kurulmuş benzer sistemlerin oluşturduğu bir **grup** ele alalım. Fiziksel niceliğin ortalama değeri, belli bir an için bu benzer sistemlerin oluşturduğu grup üzerinden de alınabilir. Benzer sistemlerin oluşturduğu bu gruba küme ve benzer sistemler üzerinden alınan ortalamaya da **küme ortalaması** denir. Bir küme gerçek bir sisteme eşdeğer sistemlerden oluşur ve gerçek fiziksel sistemin tüm özelliklerini yansıtır. Denge durumundaki bir sistemin makroskopik özelliklerinin ortalaması ortalamanın alındığı zamana bağlı değildir.

1.5 Olasılık İşlemleri

Bu kesimde İstatistik Fizik yöntemlerinin temelini oluşturan olasılığın bazı özellikleri incelendikten sonra olasılık işlemleri üzerinde durulacaktır.

1.5 a. Olasılıkların Tamlık Koşulu

Bir K kümesi ile bir seri gözlem yapıldığı ve k tane olay gözlendiğini varsayalım. Olaylardan biri r ile gösterilirse, r = 1,2, ..., k olacaktır. Buna göre yapılan gözlem sonunda :

1 olayını veren sistem sayısı N_1
2 olayını veren sistem sayısı N_2
.....
.....
.....
k olayını veren sistem sayısı N_k

ise kuşkusuz,

$$N_1 + N_2 + ... + N_k = N \tag{1.9}$$

dir. Burada N toplam sistem sayısını belirlemektedir ve küme içindeki gerçek sistemin her girilebilir kuantum durumu, durgun kuantum durumu içinde bulunan bir sistemle belirlenmektedir. (1.9) bağıntısından,

$$\frac{N_1}{N} + \frac{N_2}{N} + ... + \frac{N_k}{N} = 1$$

bulunur. Bu bağıntı, (1.7)ile verilen olasılık tanımı ile birleştirilirse,

$$P_1 + P_2 + ... + P_k = \sum_{r=1}^{k} P_r = 1 \tag{1.10}$$

bulunur. Buna **olasılıkların tamlık koşulu** denir.

1.5b. İstatiksel Olarak Bağımsız Olaylarda Olasılık

Bir K kümesi ile iki ayrı tipte olay gözlendiğini varsayalım:

r tipinde k tane olay, r= 1, 2, ..., k
s tipinde k' tane olay, s=1, 2, ..., k'

Gözlem sonucu hem r hem de s olayını veren sistem sayısı N_{rs} olsun. Kümedeki toplam sistem sayısı N ise, hem r hem de s olayını gözleme olasılığı;

$$P_{rs} = N_{rs} / N \tag{1.11}$$

olacaktır.

Kümede bir s olayının oluşması ya da oluşmaması, r olayının oluşmasını etkilemiyorsa r ve s tipi olaylara, **istatistiksel olarak birbirinden bağımsız olaylar** denir. Bu demektir ki, kümedeki toplam N sistemden N_r tanesinde r olayı oluşuyorsa, aynı anda P_s olasılıklı s olayı da oluşacaktır. Yani, hem r ve hem de s olaylarının birlikte gözlendiği sistem sayısı :

$$N_{rs} = P_s N_r = P_r N_s \tag{1.12}$$

olur. Böylece,

$$P_{rs} = \frac{N_{rs}}{N} = P_s \frac{N_r}{N} = P_s P_r \tag{1.13}$$

bulunur. O halde, r ve s olayları birbirinden istatistiksel olarak bağımsız olaylar ise, bir gözlemde ikisinin birden oluşma olasılığı, herbirinin ayrı ayrı oluşma olasılıkları çarpımına eşittir.

Örnek olarak tavla oyunundaki zar atışını ele alabiliriz. Birinci zardaki altı yüzden birinin yukarı gelmesi r tipi ve ikinci zardaki altı yüzden birinin yukarı gelmesi de s tipi olay olusun. Bir zardaki belli bir yüzün yukarı gelmesi ya da gelmemesi öteki zardaki aynı yüzün yukarı gelmesinden etkilenmediği için (zarlar özdeş ve atışlarda hile yapılmıyorsa) r ve s olayları istatistiksel olarak bağımsız iki olaydır. Zarlardan herbirinin bir r ve bir s olayını verme olasılığı $P_r = P_s = 1/6$ olduğu için (1.13) bağıntısından,

$$P_{rs} = \frac{1}{6} \times \frac{1}{6} = \frac{1}{36}$$

dır. Yani, tavla oyununda bir atışta, hile yapmadan, **düşeş** bulma olasılığı 1/36 dır.

1.5c. Olasılıkların Toplanması

Bir K kümesi ile yapılan bir seri gözlemde r ve s nin, birlikte gerçekleşmeyen, iki ayrı olay olduğunu varsayalım. Yapılan gözlemde bu iki olaydan r ya da s nin oluşma olasılığı nedir?

Bir tek gözlemde r olayını veren sistem sayısı N_r ve s olayını veren sistem sayısı da N_s olsun. O halde toplam $(N_r + N_s)$ tane sistem ya r ya da s olayının oluşturduğu sistem sayısı olacaktır. Böylece r ya da s olaylarından herbirinin oluşma olasılığı,

$$P_{r/s} = \frac{N_r + N_s}{N} = \frac{N_r}{N} + \frac{N_s}{N} = P_r + P_s \qquad (1.14)$$

olacaktır. Burada N, kümedeki toplam sistem sayısıdır ve **r/s** gösterimi **r ya da s** yerine kullanılmıştır. Yine zar atışını ele alalım. Bir zarla, bir atışta üç ya da dört noktalı yüzün yukarı gelme olasılığı nedir? Bir atışta üç noktalı yüzün yukarı gelme olasılığı ne ise dört noktalı yüzün yukarı gelme olasılığı da odur. Ancak bir zarla bir atışta, üç ve dört noktalı yüzler birlikte yukarı gelmeyeceklerine göre, bir atışta üç ya da dört noktalı yüzün yukarı gelme olasılığı,

$$P_{\text{üç/dört}} = \frac{1}{6} + \frac{1}{6} = \frac{1}{3}$$

olacaktır. Benzer şekilde, bir tek tavla zarı ile bir atışta altı yüzden herhangi birinin yukarı gelme olasılığı,

$$P_{\text{bir/iki/üç/dört/beş/altı}} = \frac{1}{6}+\frac{1}{6}+\frac{1}{6}+\frac{1}{6}+\frac{1}{6}+\frac{1}{6}=1$$

dir. Bu ise (1.10) bağıntısı ile verilen olasılıkların tamlık koşulundan başka bir şey değildir. Yani düzgün altı yüzlü bir zarda, hile yapılmazsa ve bir kenar ya da bir köşesi üzerinde durdurulmazsa, bir atışta altı yüzden birisi kesin olarak yukarı gelir.

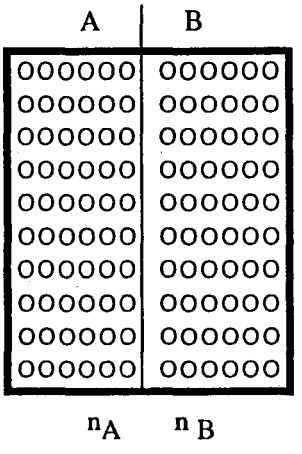
1.6. Denge Durumunda Dağılım ve Dalgalanmalar

İstatistik fizik maddeyi, genel kural olarak, denge durumunda incelemeyi amaç edindiği için sistemi oluşturan parçacıkların sistem içindeki dağılımının nasıl olduğunu, en azından, nicel olarak anlamak gereklidir.

Bu amaçla sistem olarak özdeş moleküllerden oluşan çok parçacıklı bir gaz ele alalım. Eğer gaz yeter derecede seyreltik ise, moleküller arası uzaklık büyük ve moleküller arası etkileşmeler zayıftır. Ayrıca, moleküller arası uzaklık, de Broglie dalgaboyundan çok büyük ise kuantum mekanik etkiler gözardı edilir. Bu koşullara uyan gaza **ideal gaz** denir. İdeal gaz sistemindeki moleküller klasik yörüngelerde hareket eden ve birbirinden ayırtedilebilen parçacıklar olarak düşünülür.

Bu tanıma uyan parçacıkların oluşturduğu sistem, Klasik Mekanik Yasaların uygulanabileceği gerçek bir sistem ise de parçacıkların birbirinden ayırdedilebilir özellikleri Kuantum Mekaniğine ters düşer. Parçacıkların ayırdedilemez özellikleri gözönünde tutularak yapılan incelemeler daha sonraki bölümlerde de ele alınacaktır.

Şimdi gaz moleküllerinin bir kutu içindeki dağılımını inceleyelim. Kutuyu, yapay olarak biribiri ile tümüyle özdeş iki kesime ayırdığımızı varsayalım, Şekil 1.1



Şekil 1.1. Özdeş iki kesime bölünmüş bir kapta moleküllerin dağılımı,

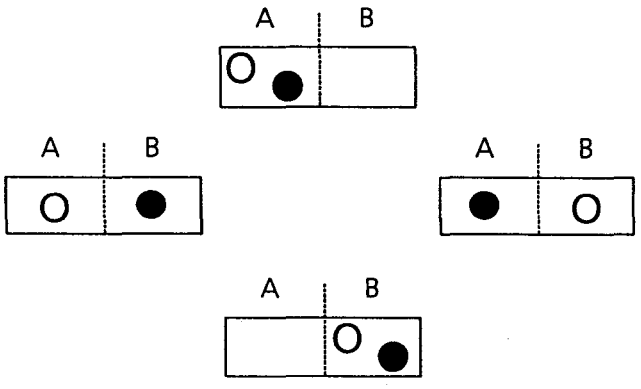
Kutunun A kesimindeki molekül sayısı n_A ve B kesimindeki de n_B olsun. Kutu yalıtık ve kapalı olduğu için, toplam molekül sayısı N olmak üzere,

$$n_A + n_B = N \tag{1.15}$$

dir. Eğer kutudaki toplam molekül sayısı çok büyük, örneğin Avogadro sayısı basamağında ise deneysel gözlemler $n_A \cong n_B$ olacağını söyler. Yani kutu yalıtık ve A,B kesimleri tamamen özdeş olduğu için olasılık kavramına uygun olarak bir molekülün A ya da B kesimlerinde bulunabilme şansının aynı olduğunu söyleriz. Bunun sonucu olarak $n_A \cong n_B \cong N/2$ dir deriz.

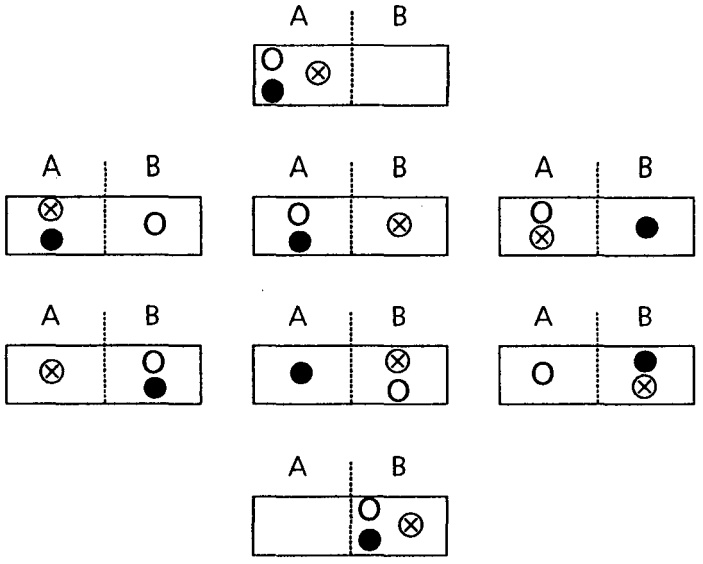
Ancak moleküller hareket halinde oldukları için A kesimindeki molekül sayısı n_A sürekli olarak değişir. Buna n_A sayısındaki **dalgalanma** denir. Bir molekülün, kutunun A kesiminde bulunmasının B kesiminde bulunmasına bir üstünlüğü ya da önceliği olmadığı için bu dalgalanma n_A sayısını N/2 den çok farklı yapmayacak kadar küçüktür. Oysa, moleküllerin tümünün, kutunun yalnızca A ya da B kesiminde bulunmasını engelleyecek bir neden de yoktur. O halde, gerçekten moleküllerin tümünün kutunun A kesiminde bulunabilecekleri bir durum var mıdır? Bu sorunun yanıtı, moleküllerin A ve B kesimlerine ne şekilde dağılabileceklerine bağlıdır.

Tanım olarak, moleküllerin kutunun A ve B kesimlerine dağılabilecekleri her farklı yola **şekillenim** denir. Örneğin, bir tek molekül, kutunun ya A ya da B kesiminde bulunabilir. O halde bir molekülün kutu içindeki dağılımı iki farklı yolla olur, yani şekillenim sayısı ikidir. Kutu içinde, iki molekül olsaydı, bir molekülün her şekillenim sayısına öteki molekülün iki şekillenim sayısı olacağı için iki molekülün kutunun A ve B kesimlerine dağılımı dört ayrı yolla olacaktır, Şekil 1.2.



Şekil 1.2. İki molekülün Özdeş iki kesime yerleşmesi

Benzer şekilde üç molekülü kutunun A ve B kesimlerine dağılımı şekil 1.3 de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi üç molekülün kutunun A ve B kesimlerine dağılımı toplam sekiz yoldan olmaktadır. Ayrıca:



Şekil 1.3 Üç parçacığın özdeş iki kesime yerleşmesi,

Üç molekülün A kesiminde bulunmasının yolu 1 dir,
İki molekülün A kesiminde bulunmasının yolu 3 dür,
Bir molekülün A kesiminde bulunmasının yolu 3 dür,
Sıfır molekülün A kesiminde bulunmasının yolu 1 dir.

Bu sonuç olasılık kavramı ile bireştirildiğinde aşağıdaki sonuca ulaşılır. Toplam üç molekülden:

Üçünün de A kesiminde bulunma olasılığı $P_3 = 1/8$,
Yalnızca ikisinin A kesiminde bulunma olasılığı $P_2 = 3/8$,
Yalnızca birinin A kesiminde bulunma olasılığı $P_1 = 3/8$,
Hiçbirisinin A kesiminde bulunmama olasılığı $P_0 = 1/8$ dir.

Görülüyor ki, iki ya da bir molekülün A kesiminde bulunma olasılığı, üç molekülün A kesiminde bulunma olasılığından daha büyüktür. O halde üç molekülün kutu içindeki en olası dağılımı, olasılığın en büyük olduğu dağılım, yani iki ya da bir molekülün A kesiminde (ya da B kesiminde) bulunduğu dağılımdır.

Genelde, yapay olarak özdeş iki kesime ayrılmış bir kutu içinde moleküllerin dağılımı iki ayrı şekilde incelenebilir. Birinci durumda,

$$n_A >> N/2 \text{ ya da } n_A << N/2$$

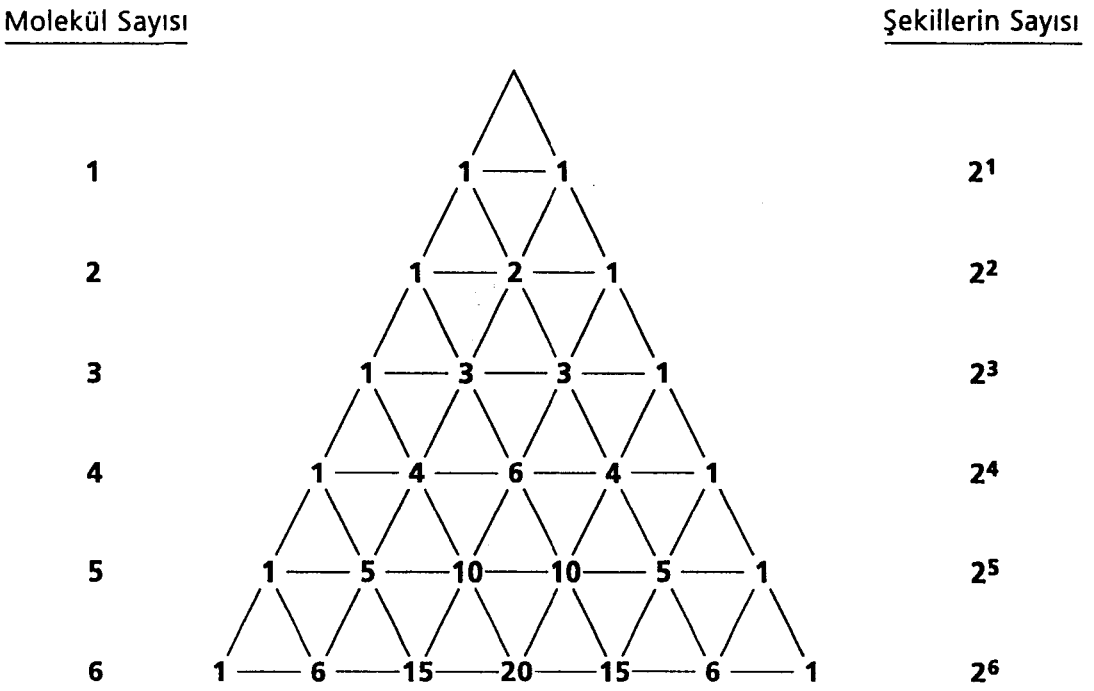
olacak şekilde, moleküllerin tümüne yakın bir sayısının A kesiminde ya da B kesiminde bulunması, bağıl olarak çok az sayıda şekillenime karşı gelir. Çok az şekillenim sayısıyla elde edilen bu dağılım çok özel bir durumdur ve tanım olarak **gelişigüzel olmayan dağılım** adını alır. O halde makroskopik sistemlerde gelişigüzel olmayan bir dağılımın oluşma şansı çok azdır.

Öte yandan,

$$n_A \cong n_B \cong N/2$$

Olacak şekilde, moleküllerin A ya da B kesiminde bulunmaları çok sayıda şekillenime karşı gelir. Tanım olarak, bir makroskopik sistemde moleküllerin dağılımı çok sayıda şekillenim ile oluşuyorsa, bu dağılıma **gelişigüzel dağılım** denir. Normal koşullarda, bir makroskopik sistemi oluşturan moleküllerin gelişigüzel dağılımlarına, gelişigüzel olmayan dağılımlarından daha fazla sıklıkta rastlanır.

Şekil 1.3 den de görüldüğü gibi, kutu içindeki molekül sayısının artması ile şekillenim sayısının da artacağı beklenir. Bu durmu, sembolik olarak, Şekil 1.4'de görülmektedir. Şekildeki (1 1), (1 2 1), (1 3 3 1) gibi katsayılar Binom fonksiyonundaki katsayılardır. O halde yukarıdaki nitel inceleme bizi **Binom dağılımına** götürmektedir.



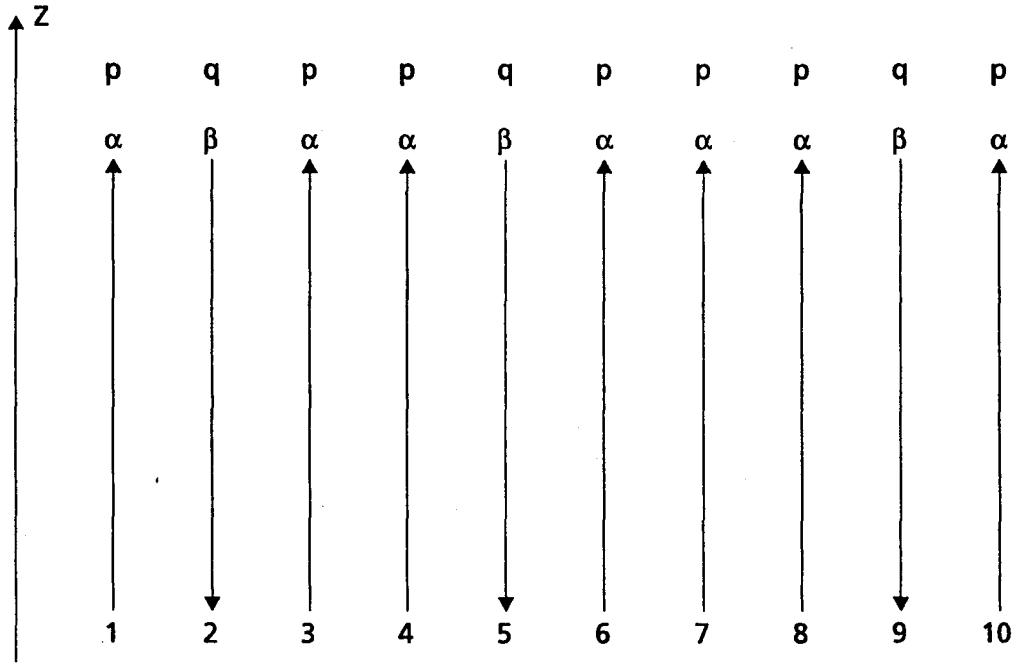
Şekil 1.4 Binom katsayıları

1.7. Binom Dağılımı

Önceki Kesimde yapılan incelemenin, bizi Binom Dağılımına götüreceğini görmüştük. Gerçekte **Binom Dağılımı**, makroskopik sistemlerin incelenmesinde uygulanacak olan istatistiksel yöntemlerin küçük bir modelinden başka bir şey

değildir. Bu nedenle istatistiksel kavramları genel anlamda ve ayrıntılı bir biçimde incelemeden önce küçük bir modeli incelemek daha öğretici olacaktır.

Bu küçük modelde sistem olarak, bir doğru üzerinde belli noktalara yerleşmiş herbirinin magnetik momenti μ_0 olan N tane parçacıktan oluşan bir spin sistemi seçelim. Parçacıklar arası uzaklığı oldukça büyük ve parçacıklar arası etkileşmeyi de oldukça küçük varsayacağız, şekil 1.5.



Şekil 1.5. Ontane spinin z doğrultusuna yönelmesi.

Her spinin belli bir z doğrultusuna göre yöneldiğini varsayalım. Yani, spin z ile aynı yönde ise mognetik momenti $+\mu_o$ ve ters yönde ise $-\mu_o$ olsun. Önceki kesim de ulaşılan sonuca göre, Şekil 1.5 deki on tane parçacığın z doğrultusuna göre yönelimi 2^{10} ayrı yoldan olacaktır. Şekildeki yönelim, 2^{10} tane yönelimden yalnızca bir tanesidir.

Genelde sistem N tane parçacıktan oluşuyorsa bu parçacıkların z doğrultusuna göre şekillenim sayısı 2^N olacaktır. Bu 2^N tane şekillenimden herbiri sistemin bir durumuna karşı gelecektir. Buna göre bir parçacığın, +z yönünde yönelmesi α **durumu** ve –z yönündeki de β **durumu** olarak tanımlanırsa, N tane parçacığın herhangi bir durumu sembolik olarak,

$$\alpha_1 \beta_2 \ \alpha_3 \alpha_4 \beta_5 \ \alpha_6 \alpha_7 \alpha_8 \beta_9 \ \alpha_{10} \ldots\ldots\ldots \qquad (1.16)$$

biçiminde gösterilir. Bu demektir ki, Şekil 1.5 deki sistemde 1 nolu parçacığın magnetik momenti $+\mu_o$, 2 nolu parçacığın magnetik momenti $-\mu_o$,..., dır. O halde Şekil 1.5de bir tek durumu görünen sistemin her farklı durumu,

$$(\alpha_1 + \beta_1)\,(\alpha_2 + \beta_2)\ldots.\ (\alpha_N + \beta_N) \qquad (1.17)$$

çarpımı ile bulunur. Bu çarpım fonksiyonunda herbiri 2^N tane olası durumdan birine karşı gelmek üzere toplam olarak 2^N tane terim vardır. Örneğin, N=2 alınırsa, (1.17) den,

$$\begin{aligned}(\alpha_1+\beta_1)(\alpha_2+\beta_2)=&\alpha_1\alpha_2\\&+\alpha_1\beta_2+\beta_1\alpha_2\\&+\beta_1\beta_2\end{aligned}\qquad(1.18)$$

bulunur. Kuşkusuz çarpım fonksiyonu, herbiri iki parçacıklı sistemin bir durumuna karşı gelmek üzere toplam dört terim vermiştir. Buradaki çarpım fonksiyonu Şekil 1.2 deki şekillenim sayısına karşı gelmektedir.

Benzer şekilde sistemin üç parçacıktan oluştuğunu varsayalım. (1.17) bağıntısından,

$$\begin{aligned}(\alpha_1+\beta_1)(\alpha_2+\beta_2)(\alpha_3+\beta_3)=&\alpha_1\alpha_2\alpha_3\\&+\alpha_1\alpha_2\beta_3+\alpha_1\beta_2\alpha_3+\beta_1\alpha_2\alpha_3\\&+\beta_1\beta_2\alpha_3+\beta_1\alpha_2\beta_3+\alpha_1\beta_2\beta_3\\&+\beta_1\beta_2\beta_3\end{aligned}\qquad(1.19)$$

bulunur. Yani, çarpım fonksiyonu sekiz terimden oluşur ve herbiri üç parçacıktan oluşan sistemin olası durumlarından birine karşı gelir. Bu sonuç, üç molekülün yapay olarak iki özdeş kesime ayrılmış bir kutuya nasıl yerleşeceği ile tam olarak uyuşmaktadır.

Şimdi de Şekil 1.5 deki sistemin olası durumlarını olasılık kavramları ile inceleyelim. Diyelim ki, bir parçacığın α durumunda olma olasılığı p ve β durumunda olma olasılığı da q olsun. Burada, olasılıkların tamlık koşulundan p+q =1 dir. O halde, sistemin şekil 1.5'deki özel durumu (1.16) bağıntısına benzer şekilde p ve q cinsinden,

$$p_1q_2p_3p_4q_5p_6p_7p_8q_9p_{10}\cdots\cdots\qquad(1.20)$$

yazılabilir. Böylece toplam N tane parçacıktan n_1 tanesi +z ve n_2 tanesi –z yönünde yönelmiş ise, (1.20) bağıntısı,

$$p^{n_1}q^{n_2}=p^{n_1}q^{N-n_1}\qquad(1.21)$$

olacaktır. Burada $N = n_1 + n_2$ dir ve parçacıklar istatistiksel olarak biibirinden bağımsız özelliği taşımaktadırlar. Başka bir değişle, bir parçacığın +z yönünde yönelmesi, başka bir parçacığın +z ya da –z yönünde yönelmesinden bağımsızdır.

(1.21) bağıntısı, N tane parçacıktan oluşan bir sistemde n_1 tane parçacığın +z ve geri kalan n_2 tanesinin de –z yönünde yönelme olasılığını verecektir. Ancak (1.18) ve (1.19) bağıntılarından da görüleceği gibi bunun birçok yolu vardır. Bu yolların sayısı, matematiksel olarak,

$$\frac{N!}{n_1!n_2!} \tag{1.22}$$

ile verilir. Böylece N tane parçacıktan n_1 tanesinin +z ve n_2 tanesinin de –z yönünde yönelme olasılığı,

$$W_N(n_1)=\frac{N!}{n_1!n_2!}p^{n_1}q^{n_2} \tag{1.23}$$

olacaktır. Bu bağıntıya **Binom dağılımı** denir. Buna Binom dağılımı denmesinin bir nedeni, (1.23) bağıntısındaki terimler $(p+q)^N$ nin seriye açılmasından elde edilmesindendir. Gerçekte,

$$(p+q)^N=\sum_{n_1=0}^{N}\frac{N!}{n_1!(N-n_1)!}p^{n_1}q^{N-n_1} \tag{1.24}$$

dir. Seçilen sistemde α durumundaki parçacık sayısı n_1 ve β durumundaki de n_2 olduğuna göre a durumundaki parçacık fazlalığı,

$$n=n_1-n_2=2n_1-N \tag{1.25}$$

olacaktır. Öte yandan $N= n_1 +n_2$ olduğu için,

$$n_1=\frac{1}{2}(N+n)$$

$$n_2=\frac{1}{2}(N-n) \tag{1.26}$$

dır. Bu değerleri (1.23) de kullanarak,

$$W_N(n) = \frac{N!}{\left(\frac{N+n}{2}\right)!\left(\frac{N-n}{2}\right)!}p^{(N+n)/2}q^{(N-n)/2} \tag{1.27}$$

bağıntısı bulunur. Bu bağıntı, N parçacıktan oluşan bir sistemde, α durumundaki parçacık fazlalığının n olma olasılığını vermektedir. Burada,

$$g_N(n)=\frac{N!}{\left(\frac{N+n}{2}\right)!\left(\frac{N-n}{2}\right)!} \tag{1.28}$$

sayısı, sistemde aynı n sayısına sahip olan durumların sayısını vermektedir ve **çalışma fonksiyonu** olarak isimlendirilir.

Çakışma fonksiyonu sistemin gelişigüzel olmayan dağılım göstermesini de açıklayabilir. Örneğin, toplam parçacık sayısı N=4 ve n=4 olsun. Bu değerler (1.28) de kullanılırsa, $g_4(4)=1$ bulunur. n=4 olması, sistemdeki dört parçacığında α durumunda olmasını gösterir. Bulunan çakışma fonksiyonuna göre dört parçacığın da α durumunda olmasının yolu birdir. Çok az sayıda şekillenime karşı gelen dağılım, gelişigüzel olmayan bir dağılım olduğu için n=4 durumu gelişigüzel olmayan bir dağılıma karşı gelir.

Öte yandan n=2 seçilirse, (1.28) bağıntısından çakışma fonksiyonu $g_4(2)=4$ bulunur. Yani dört parçacıktan üçünün α durumunda olmasının yolu dörttür. Böylece n=2 dağılımı n=4 dağılımına göre daha çok sayıda şekillenime karşı geldiği için n=2 dağılımı n=4 dağılımına göre daha gelişigüzel bir dağılımdır.

1.8 Ortalama İşlemleri

Bir makroskopik sistemde herhangi bir fiziksel niceliği belirleyen bir u değişkeni olası k tane farklı değerden birini alabilir. N tane sistemden oluşan bir K kümesinde yapılan gözlem sonunda, $u_1, u_2..., u_k$ değerleri bulunmuş olsun. Ayrıca bu değerleri veren sistem sayısı $N_1, N_2, ... N_k$ ve bu değerlerin herbirini bulma olasılığı da $p_1, p_2.... p_k$ olsun.

Tanım olarak bu K kümesi için u fiziksel niceliğinin küme ortalaması,

$$\bar{u}=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{k}N_i u_i=\sum_{i=1}^{k}p_i u_i \tag{1,29}$$

ile verilir. Benzer şekilde f, bir u değişkeninin fonksiyonu ise f(u) niceliğinin küme ortalaması

$$\overline{f(u)}=\sum_i p_i f(u_i) \tag{1.30}$$

olacaktır. Şimdi (1.29) ve (1.30) bağıntılarıyla tanımlanan ortalama değrlerin bazı özelliklerini inceleyelim.

1.8a. Bir Toplamın Ortalama Değeri

f(u) ve g(u) bir u değişkeninin herhangi iki fonksiyonu ise f(u) ile g(u) fonksiyonlarının toplamının ortalama değeri,

$$\begin{aligned}\overline{f(u)+g(u)} &= \sum_i p_i\{f(u_i)+g(u_i)\} \\ &= \sum_i p_i f(u_i)+\sum_i p_i g(u_i) \\ &= \overline{f(u)}+\overline{g(u)}\end{aligned} \tag{1.31}$$

olacaktır. Yani toplamın ortalaması, ortalamların toplamına eşittir.

1.8b. İki Fonksiyonun Çarpımının Ortalaması

İki değişkenin, u_1, u_2 ..... ve v_1, v_2.... gibi değer aldığını varsayalım. Bu u değişkeninin bir u_i değeri alma olasılığı p_i ve aynı şekilde ve değişkeninin bir v_j değeri alma olasılığı da p_j olsun. Değişkenlerin ikisinin birden gözlenmesi durumunda u'nun u_i ve v nin de v_j değerleri alma olasılığı p_{ij}, (1.14) bağıntısından dolayı p_ip_j çarpımına eşittir. Bu verilere göre f(u) ve g(v) fonksiyonlarının çarpımının ortalama değeri,

$$\begin{aligned}\overline{f(u)g(v)} &= \sum_i\sum_j p_{ij}\{f(u_i)g(v_j)\} \\ &= \sum_i\sum_j p_ip_j\{f(u_i)g(v_j)\} \\ &= \sum_i p_i f(u_i)\sum_i p_j g(v_j) \\ &= \overline{f(u)}\ \overline{g(v)}\end{aligned} \tag{1.32}$$

ile verilir. Yani çarpımın ortalaması, ortalamaların çarpımına eşittir.

1.8c. Bir Değişkenin Dağılganlığı – İkinci Moment

Bir u değişkeninin küme ortalaması olarak tanımlanan $\bar{u}$ değişkenin u_i olası değerlerinin etrafında dağıldığı bir merkezi değerdir. Eğer Δu, u değişkeninin her olası u_i değerinin ortalama değerden sapma miktarına denirse,

$$\overline{\Delta u} = \overline{u_i - \bar{u}}$$

şeklinde tanımlanan $\overline{\Delta u}$ ya, u değişkeninin **birinci momenti** denir ve (1.31)

bağıntısından,

$$\overline{\Delta u} = \sum_i p_i(u_i - \bar{u}) = \sum_i p_i u_i - \bar{u}\sum_i p_i = 0,$$

bulunur. Yani bir u değişkeninin olası değerlerinin ortalama değerden sapmasının ortalaması sıfırdır. Bu sonuç beklenen bir sonuçtur. Çünkü, bir değişkenin ortalama değerden sapması, simetriden ötürü pozitif olacağı gibi negatif de olabilir. Oysa ortalama değerden sapmanın, yani birinci momentin karesi $(\Delta u)^2$ pozitif bir sayı olduğu için ortalaması sıfır olmayabilir. Tanım olarak,

$$\begin{aligned}\overline{(\Delta u)^2} &= \sum_i p_i(\Delta u_i)^2 \\ &= \sum_i p_i(u_i - \bar{u})^2 \geq 0\end{aligned} \tag{1.33}$$

bağıntısına **dağılganlık** ya da ortalama değer etrafındaki **ikinci moment** adı verilir.

Bağıntıya göre, bir u değişkeninin tüm olası değerleri ortalama değere eşit ise dağılganlık sıfırdır. Aksine, u değişkeninin olası değerleri ortalama değerden farklı ise dağılganlık oldukça büyüktür. Bu özelliği ile dağılganlık, u değişkeninin olası değerlerindeki sapmanın bir ölçüsü olabilir.
Bu nedenle,

$$\delta u = \sqrt{\overline{(\Delta u)^2}} \tag{1.34}$$

biçiminde tanımlanan δu değerine u değişkeninin **Standart Sapması** denir ve u değişkeninin dağıldığı aralığın bir ölçüsüdür. Öte yandan standart sapmanın ortalama değere oranı **Bağıl Standard Sapma** olarak bilinir ve dağılımın bağıl genişliğinin bir ölçüsüdür. O halde bağıl standart sapma ne denli küçük ise u değişkeninin dağıldığı aralık o denli dardır.

1.9 Binom Dağılımında Ortalama Değerler

Şimdi N tane parçacıktan oluşan bir magnetik sistemde α durumunda bulunan parçacık sayısının ortalama değerini arayalım. Bu değer,

$$\overline{n_1} = \sum_{n_1=0}^{N} n_1 W_N(n_1)$$

bağıntısı yardımı ile bulunabilir. Burada $W_N(n_1)$ için (1.23) bağıntısı kullanılarak,

$$\overline{n_1} = \sum_{n_1=0}^{N} n_1 \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} \tag{1.35}$$

yazılır. O halde n_1 değirini bulmak, yukarıdaki bağıntının sağ tarafını oluşturmaya kalmıştır. Bunun için,

$$n_1 p^{n_1} = p\frac{\partial}{\partial p} p^{n_1} \tag{1.36}$$

eşitliğinden yararlanılacaktır. Böylece,

$$\overline{n_1} = \sum_{n_1=0}^{N} \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} q^{N-n_1} p\frac{\partial}{\partial p} p^{n_1}$$

$$= p\frac{\partial}{\partial p}\left\{ \sum_{n_1=0}^{N} \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} \right\}$$

yazılır. Burada parantez içi, (1.24) bağıntısına göre $(p+q)^N$ olduğu için,

$$\overline{n_1} = p\frac{\partial}{\partial p}(p+q)^N = pN(p+q)^{N-1} \tag{1.37}$$

yazılır. Bu bağıntı herhangi bir p ve q için doğru olduğuna göre p +q = 1 bağıntısını sağlayan p ve q değerleri için de doğru olacaktır. Bu nedenle, α durumundaki ortalama parçacık sayısı,

$$\overline{n_1} = Np \tag{1.38}$$

bulunur. Benzer işlemler yapılarak β durumundaki ortalama parçacık sayısının da $\overline{n_2} = Nq$ olduğu görülür.

Şimdi de α durumundaki parçacık sayısındaki dağılganlığı bulalım. (1.13) bağıntısından,

$$\overline{(\Delta n_1)^2} = \sum_{n_1=0}^{N} W_N(n_1)(n_1 - \overline{n}_1)^2$$

$$= \sum_{n_1=0}^{N} W_N(n_1)\{n_1^2 - 2\overline{n}_1 n_1 + \overline{n}_1^2\} \tag{1.3}$$

$$= \sum_{n_1=0}^{N} W_N(n_1) n_1^2 - 2\overline{n}_1 \sum_{n_1=0}^{N} W_N(n_1) n_1 + \overline{n}_1^2 \sum_{n_1=0}^{N} W_N(n_1)$$

yazılır. Böylece, dağılganlığı bulmak yukarıdaki üç ayrı terimi bulmaya indirgenr

oldu. Üçüncü terimdeki toplam, olasılıkların tamlık koşulundan 1'e eşittir. İkinci terimdeki toplama $\overline{n_1}$ yi verecektir. Birinci terim ise, ortalama değer tanımından $\overline{n_1^2}$ yı verecektir. Yani,

$$\overline{n_1^2} = \sum_{n_1=0}^{N} W_N(n_1) n_1^2 \tag{1.40}$$

dir. O halde, (1.39) bağıntısı,

$$\overline{(\Delta n_1)^2} = \overline{n_1^2} - 2\overline{n_1}^2 + \overline{n_1}^2 = \overline{n_1^2} - \overline{n_1}^2 \tag{1.41}$$

biçimini alır. Yani n_1 niceliğindeki dağılganlık, n_1 in karesinin ortalaması ile ortalamasının karesinin farkına eşittir.

Şimdi (1.40) bağıntısını hesaplayalım. Bağıntıdaki $W_N(n_1)$ yerine değeri yazılırsa,

$$\overline{n_1^2} = \sum_{n_1=0}^{N} \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} n_1^2$$

bulunur. Burada

$$n_1^2 p^{n_1} = n_1 p \frac{\partial}{\partial p} p^{n_1} = p \frac{\partial}{\partial p}\left(p \frac{\partial}{\partial p} p^{n_1} \right)$$

bağıntısından yararlanılırsa:

$$\overline{n_1^2} = \left(p\frac{\partial}{\partial p} \right)\left(p\frac{\partial}{\partial p} \right) \sum_{n_1=0}^{N} \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1}$$

$$= \left(p\frac{\partial}{\partial p} \right)\left(p\frac{\partial}{\partial p} \right) (p+q)^N$$

elde edilir. Bu son bağıntıdaki türev işlemi alınır ve gerekli kısaltmalar yapılırsa,

$$\overline{n_1^2} = \overline{n}_1^2 + pqN \tag{1.42}$$

bulunur. Böylece , (1.41) bağıntısı ile verilen dağılganlık,

$$\overline{(\Delta n_1)^2} = Npq \tag{1.43}$$

olarak bulunur.

Öte yandan n_1 deki standart ve bağıl standart sapma ise, sırasıyla,

$$\delta n_1 = \sqrt{Npq} \tag{1.44}$$

$$\frac{\delta n_1}{\overline{n_1}} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sqrt{q/p} \tag{1.45}$$

dir. Görülüyor ki, N ne denli büyükse, bağıl standart sapma o denli küçüktür. Eğer p=q=1/2 ise, yani bir parçacığın +z yönünde yönelme olasılığı, -z yönünde yönelme olasılığına eşit ise, yukarıdaki bağıntılar:

$$\overline{n_1} = N/2 \; ; \; \delta n_1 = \sqrt{N}/2 \; ; \; \frac{\delta n_1}{\overline{n}_1} = 1/\sqrt{N} \tag{1.46}$$

biçimine indirgenmiş olur. Demek ki bağıl standart sapma sistemdeki parçacık sayısının karekökü ile ters orantılıdır.

1.10. Örnek Çözümler

1.Zayıf Etkileşmeli Parçacıklarda Olasılık İşlemleri.

V hacminde bir kap içinde N tane özdeş ve zayıf etkileşmeli gaz molekülü olduğunu varsayalım. Belli bir gaz molekülünün kabın içinde herhangi bir v hacminde bulunma olasılığı p = v / V olsun.

a) N tane molekülden n tanesinin v ve geri kalan moleküllerin (V-v) hacminde bulunma olasılığını ifade ediniz.

b) n nin ortalama değeri ile dağılganlığını bulunuz.

a) Bir tek molekülü v hacminde bulma olasılığı p=v/V olarak veriliğine göre, aynı molekülü geri kalan (V-v) hacminde bulma olasılığı q=1-p olacaktır. O halde n molekülün v ve (N-n) tane molekülün (V-v) hacminde bulunma olasılığı (1.23) bağıntısına benzer biçimde,

$$W_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \tag{1.47}$$

yazılabilir. p ve q, v ve N cinsinden ifade edilirse, aranan olasılık,

$$W_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}\left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1-\frac{v}{V}\right)^{N-n}$$

bağıntısına ulaşır.

b) İstenilen ortalama değerler, doğrudan Kesim 1.8 deki bağıntılar kullanılarak bulunabilir. Ancak burada değişik bir yöntem uygulayacağız. Şimdi,

$$F(x)=\sum_{n=0}^{N} W_n(n)x^n \tag{1.48}$$

biçiminde bir **türetme fonksiyonu** tanımı yapalım, öyle ki binom kuramından,

$$F(x)=\{1-p+px\}^N \tag{1.49}$$

olsun. x=1 için (1.48) bağıntısından,

$$F(x)=\sum W_N(n)\equiv 1$$

$$\frac{d}{dx}F(x)=\sum nW_N(n)\equiv \bar{n}$$

$$\frac{d^2}{dx^2}F(x)=\sum n(n-1)W_N(n)\equiv \overline{n(n-1)}$$

olduğu görülür. Bunları kullanarak n nin ortalama değeri için,

$$\bar{n}=\sum_{n=1}^{N} nW_N(n)=\frac{d}{dx}\{1-p+px\}^N$$
$$=Np\{1-p+px\}^{N-1}$$

bağıntısı yazılır. x=1 için,

$$\bar{n}=Np$$
$$=\frac{N}{V}v \tag{1.50}$$

bulunur. Benzer şekilde,

$$\overline{n(n-1)}=\sum_{n=2}^{N} n(n-1)W_N(n)=\frac{d^2}{dx^2}\{1-p+px\}^N$$
$$=N(N-1)p^2\{1-p+px\}^{N-2}$$

yazılır x = 1 için,

$$\overline{n(n-1)} = N(N-1)p^2 = \frac{N}{V}\,\frac{(N-1)v^2}{V} \tag{1.51}$$

bulunur. Oysa, (1.41) bağıntısından,

$$\overline{(\Delta n)^2} = \overline{n^2} - \overline{n}^2 = \overline{n(n-1)} + \overline{n} - \overline{n}^2$$

yazılır ve (1.50), (1.51) eşitlikleri kullanılırsa,

$$\overline{(\Delta n)^2} = \frac{N}{V} v(1 - v/V) \tag{1.52}$$

bulunur.

2. Gauss Dağılımı.

(1.47) bağıntısı ile verilen olasılık dağılımının, N ve n çok büyük olduğu zaman Gauss dağılımı tipinde bir dağılıma ulaşacağını gösteriniz.

N ve n çok büyük sayılar olduğuna göre (1.47) bağıntısının ln biçiminde yazılımında Stirling eşitliği kullanılabilir. Yani,

$$\begin{aligned} \ln W_N(n) &= \ln N! - \ln n - \ln(N-n)! + n\ln p + (N-n)\ln(1-p) \\ &= N\ln N - n\ln n - (N-n)\ln(N-n) \\ &= n\ln p + (N-n)\ln(1-p) \equiv \phi(n) \end{aligned} \tag{1.53}$$

bulunur. Burada $\phi(n)$ nin en büyük değer aldığı, n nin en olası değeri n_o olsun. Bu değer,

$$\frac{d}{dn}\phi(n)_{n=no} = 0$$

bağıntısından bulunur. Yani, (1.53) bağıntısından,

$$-\ln\frac{n_o}{N-n_o} + \ln\frac{p}{1-p} = 0$$

elde edilir ve buradan da,

$$n_o = Np \tag{1.54}$$

bulunur.

O halde $\phi(n)$, n_o civarında seriye açılırsa,

$$\phi(n)=\phi(n_o)+\frac{1}{2}\phi''(n_o)(n-n_o)^2+\dots. \tag{1.55}$$

elde edilir. Burada, (1.53) bağıntısından,

$$\phi''(n_o)=-N/n_o(N-n_o)$$

dir. O halde,

$$\phi(n)=\phi(n_o)-\frac{1}{2}\frac{N}{n_o(N-n_o)}(n-n_o)^2 \tag{1.56}$$

bulunur. Bu bağıntıdan, (1.53) yardımı ile yeniden $W_N(n)$ bağıntısına geçersek;

$$\ln W_N(n)=\ln W_N(n_o)-\frac{1}{2}\frac{N(n-n_o)^2}{n_o(N-n_o)}$$

elde edilir. Buradan da,

$$W_N(n)=W_N(n_o)e^{-\frac{N(n-n_o)^2}{2n_o(N-n_o)}} \tag{1.57}$$

yazılır. Burada,

$$\eta=n-n_o \tag{1.58}$$

$$a^2=n_o(N-n_o)/N \tag{1.59}$$

tanımları yapılırsa,

$$W_N(n)=W_N(n_o)e^{-\eta^2/2a^2} \tag{1.60}$$

bulunur. Şimdi de $W_N(n_o)$ ın alacağı değeri bulalım. Olasılığın tamlık koşulundan,

$$\sum_{n=0}^{N}W_N(n)=1$$

$$=W_N(0)\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\eta^2/2a^2}d\eta$$

$$= W_N(n_o)a\sqrt{2\pi}$$

dır. O halde,

$$W_N(n_o) = 1/a\sqrt{2\pi} \tag{1.61}$$

dir. Böylece (1.60) bağıntısı,

$$W_N(n) = \frac{1}{a\sqrt{2\pi}} e^{-\eta^2/2a^2} \tag{1.62}$$

biçiminde ifade edilir ki, bu da Gauss dağılımından başka bir şey değildir. Gauss dağılımında adı geçen n_0, yani n nin en olası değeri (1.54) ile verilen n nin ortalama değerine ve (1.59) bağıntısı ile tanımlanan a^2 nin de (1.43) ile verilen dağılganlığına eşit olduğu kolayca görülmektedir.

3. Magnetik Alan İçindeki Spin Sisteminde Olasılık İşlemleri.

Herbirinin spini 1/2 ve magnetik momenti μ_0 olan N tane parçacıktan oluşan bir sistem H magnetik alanı içine yerleştiriliyor. Böyle bir sistemi niteleyen ortalama değerleri bulunuz.

Bir tek spinin H magnetik alanı ile aynı yönde yönelmesi α ve ters yönde yönelmesi β durumu olarak nitelensin. Buna göre, bir tek spinin α durumunu alma olasılığı p_α ve β durumunu alma olasılığı da p_β olsun. Ayrıca α durumundaki toplam spin sayısı n_α ve β durumundaki spin sayısı da n_β olsun. O halde N tane spinden n_α tanesinin α durumunda bulunma olasılığı,

$$W_N(n_\alpha) = \frac{N!}{n_\alpha!(N-n_\alpha)!} p_\alpha^{n_\alpha} p_\beta^{N-n_\alpha} \tag{1.63}$$

Binom dağılım fonksiyonu ile tanımlanır.

Sistemde α durumundaki spin fazlalığı n ise,

$$n = n_\alpha - n_\beta = 2n_\alpha - N$$

dir. O halde sistemin net mıknatıslanması,

$$M = n\mu_o = \mu_o(2n_\alpha - N) \tag{1.64}$$

olarak tanımlanır. Böylece net mıknatıslanmanın ortalama değeri,

$$\overline{M} = \overline{\mu_o(2n_\alpha - N)} = \mu_o(2\overline{n}_\alpha - N) \tag{1.65}$$

olur. Sonuç olarak net mıknatıslanmanın ortalama değerini bulmak, α durumundaki parçacık sayısı n_α nın ortalama değerini bulmaya indirgenmiş oldu. Oysa n_α nın ortalama değeri, (1.63) bağıntısına göre $n_\alpha = NP_\alpha$ dır. Buna göre,

$$\overline{M} = \mu_o N(2p_\alpha - 1) \tag{1.66}$$

dir.

Net mıknatıslanmanın karesinin ortalama değeri ise,

$$\begin{aligned}\overline{M^2} &= \mu_o^2 \overline{\left(2n_\alpha - N\right)^2} \\ &= \mu_o^2 \left\{\overline{4n_\alpha^2} - 4N\overline{n}_\alpha + N^2\right\}\end{aligned} \tag{1.67}$$

olacaktır. Burada n_α^2 (1.42) bağıntısı uyarınca,

$$\overline{n_\alpha^2} = \overline{n}_\alpha^2 + NP_\alpha P_\beta$$

dır ve $n_\alpha = NP_\alpha$ olduğu için.

$$\overline{M^2} = \overline{M}^2 + 4\mu_o^2 NP_\alpha P_\beta \tag{1.68}$$

bulunur. O halde net mıknatıslanmadaki dağılganlık,

$$\overline{(\Delta M)^2} = \overline{(M - \overline{M})^2} = \overline{M^2} - \overline{M}^2$$

tanımında, (1.68) bağıntısı kullanılarak kolayca bulunur :

$$\overline{(\Delta M)^2} = 4\mu_o^2 NP_\alpha P_\beta \tag{1.69}$$

Burada, N parçacık sayısını gerçek makroskopik sistemlerdeki değere yakın seçelim. Örneğin $N \cong 10^{24}$ Avogadro sayısı civarında olsun. Ayrıca $p_\alpha = 0.6$ ve $p_\beta = 0.4$ olsun. Buna göre.

$$\bar{n}_\alpha = 0.6\times10^{24}$$
$$\bar{M} = 0.2\mu_o \times10^{24}$$
$$\overline{(\Delta M)^2} = 0.96\mu_o^2 \times10^{24}$$

değerleri bulunur. Oysa mıknatıslanmadaki bağıl standart sapma,

$$\frac{\delta M}{\bar{M}} = \frac{\left\{0.96\mu_o^2 \times10^{24}\right\}^{\frac{1}{2}}}{0.2\mu_o \times10^{24}} = 4.98\times10^{-12}$$

bulunur. Yani, $\delta M << \bar{M}$ dır. Bu demektir ki, magnetik momentin $\bar{M}$ civarındaki dalgalanması çok küçüktür. Başka bir değişle, $W_N(n_\alpha)$ olasılık dağılımının $\bar{M}$ civarındaki genişliği çok dardır. Sonuç olarak, **gerçek makroskopik bir sistemde yukarıdaki koşullar altında bağıl dalgalanmalar çok küçük kalma eğilimindedirler** diyebiliriz.

4. Gelişigüzel Yürüme Hareketi.

Bir doğru üzerinde kalmak üzere gelişigüzel hareket eden bir parçacığın hareketini inceleyiniz.

Gelişigüzel yürüme hareketi olarak nitelendirilen bir tür harekete, herhangi bir dış etken altında kalmadan bir molekülün bir doğru üzerindeki hareketi, yani ***Brownian hareketi***, ya da bir sarhoşun bir yol boyunca bir doğru üzerinde kalacak biçimde yaptığı hareket örnek olarak verilebilir.

Diyelim ki, parçacığın i. Adımına karşı gelen yer değiştirmesi si olsun. Kuşkusuz s_i yer değiştirmesi, parçacığın harekete başladığı bir O noktasına göre pozitif ya da negatif yönde olabilir. Bu verilere göre parçacığın toplam N adım sonundaki yer değiştirmesi,

$$x = \sum_{i=1}^{N} s_i \qquad (1.70)$$

olacaktır. O halde, parçacığın N adım sonundaki ortalama yer değiştirmesi yukarıdaki bağıntıdan,

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^{N} \bar{s}_i \qquad (1.71)$$

olacaktır. Yani, N adım sonundaki ortalama yer değiştirme, bir adımdaki ortalama yer değiştirmeyi bulmaya indirgenmiş olacaktır. Diyelimki, i. yer değiştirmenin s_i ve $s_i + ds_i$ aralığında yayılma olasılığı $\omega(s_i)\, ds_i$ dir.

Burada $\omega(s_i)$ ye **olasılık dağılımı** denir ve her adım için aynı değeri aldığı varsayılır. Buna göre, herhangi bir s_i yer değiştirmenin ortalama değeri,

$$\bar{s}_i = \int s_i \omega(s_i) ds_i \tag{1.72}$$

olacaktır. $\omega(s_i)$ her parçacık için aynı olduğu için,

$$\bar{s}_1 = \bar{s}_2 = \ldots = \bar{s}_N \equiv \bar{s} \tag{1.73}$$

olacaktır. O halde (1.73) bağıntısı (1.71) de kullanılırsa, toplam N adım sonunda parçacığın ortalama yer değiştirmesi,

$$\bar{x} = N\bar{s} \tag{1.74}$$

bulunur.

Şimdi de N adım sonundaki dağılganlığı inceleyelim. Dağılganlık tanımından,

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{(x - \bar{x})^2}$$

dır. Burada,

$$x - \bar{x} = \sum_{i=1}^{N} (s_i - \bar{s})$$

dır. Buna göre,

$$\overline{(\Delta x)^2} = \sum_{i=1}^{N} \Delta s_i \sum_{j=1}^{N} \Delta s_j$$

$$= \sum_{i=1}^{N} (\Delta s_i)^2 + \sum_i \sum_j \Delta s_i \Delta s_j$$

yazılır. Burada birinci terim kareli ve ikinci terim de çapraz terimleri göstermektedir. Her iki yanın ortalaması alınırsa,

$$\overline{(\Delta x)^2} = \sum_{i=1}^{N} \overline{(\Delta s_i)^2} + \sum_i \sum_j \overline{\Delta s_i \Delta s_j}$$

yazılır. Burada çapraz terimleri belirleyen ikinci terim de $i \neq j$ olduğu için,

$$\overline{\Delta s_i \Delta s_j} = \overline{\Delta s_i}\,\overline{\Delta s_j} = 0$$

dır. O halde,

$$\overline{(\Delta x)^2} = \sum_{i=1}^{N} \overline{(\Delta s_i)^2}$$

olacaktır. Burada,

$$\overline{(\Delta s_i)^2} = \int (\Delta s_i)^2 \omega(s_i) ds_i$$

bağıntısı ile verildiği ve $\omega(s_i)$ her adım için aynı olduğundan (1.73) e benzer biçimde,

$$\overline{(\Delta s_1)^2} = \overline{(\Delta s_2)^2} = ... = \overline{(\Delta s_N)^2} = \overline{(\Delta s)^2} \qquad (1.75)$$

dır. O halde,

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{N(\Delta s)^2} \qquad (1.76)$$

dır.

Şimdi, parçacığın adım uzunluğu s_o harekete başladığı O noktasının sağına bir adım atma olasılığı p, soluna bir adım atma olasılığı (1-p) olsun. O halde,

$$\bar{s} = ps_o + (1-p)(-s_o) = s_o(2p-1) \qquad (1.77)$$

olacaktır. Buna göre toplam N adım sonundaki ortalama yer değiştirme,

$$\bar{x} = Ns_o(2p-1) \qquad (1.78)$$

olacaktır. Ayrıca,

$$\overline{(\Delta s)^2} = \overline{(s-\bar{s})^2} = \overline{s^2} - \bar{s}^2$$

dir ve burada,

$$\overline{s^2} = ps_o^2 + (1-p)(-s_o)^2 = s_o^2$$

olduğu için,

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta s)^2} &= s_o^2 - s_o^2(2p-1)^2 \\ &= 4s_o^2 p(1-p) \end{aligned} \qquad (1.79)$$

bulunur. Böylece,

$$\overline{(\Delta x)^2} = 4Ns_o^2 p(1-p)$$

dir. Genelde, parçacığın sağa doğru bir adım atma olasılığı sola doğru bir adım atma olasılığına eşit olduğu için p = 0.5 dir. Buna göre $\bar{s} = 0$ ve $\bar{x} = 0$ dır. Ayrıca, $\overline{(\Delta s)^2} = s_o^2$ ve $\overline{(\Delta x)^2} = Ns_o^2$ dir. Bu sonuç, 3. örnekte de, çözümlemeye çalışılan mıknatıslanma sonuçları ile aynıdır.

5. Poisson Dağılımı.

(1.47) bağıntısı ile verilen olasılık dağılımının n<<N ve P<<1 koşullarında, Poisson dağılımı adı verilen.

$$P(n) = \frac{1}{n!}(NP)^n e^{-NP}$$

gibi bir bağıntıya ulaşacağını gösteriniz.

(1.47) bağıntısı,

$$W_N = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-P)^{N-n} \qquad (1.80)$$

idi. Burada,

$$\frac{N!}{(N-n)!} = \frac{N(N-1)(N-2)...(N-n+1)(N-n)!}{(N-n)!}$$
$$= N(N-1)(N-2)...(N-n+1)$$

yazılabilir. n<<N olduğu için yukarıdaki çarpanların herbiri yaklaşık olarak N ye eşittir. O halde,

$$\frac{N!}{(N-n)!} = N^n \qquad (1.81)$$

bulunur. Öte yandan,

$$x = (1-P)^{N-n}$$

tanımı yapılır ve x in ln si alınırsa,

$$\ln x = (N-n)\ln(1-P)$$

bulunur. P <<1 olduğu için ln (1-p) = p dir. Buna göre,

$$\ln x = -NP$$

elde edilir. Ya da yeniden x e geçilirse,

$$x = e^{-NP} \tag{1.82}$$

bulunur. Böylece, elde edilen (1.81) ve (1.82) eşitlikleri (1.80) de kullanılırsa,

$$P(n) = \frac{1}{n!} N^n P^n e^{-NP}$$

ya da

$$P(n) = \frac{1}{n!} (NP)^n e^{-NP} \tag{1.83}$$

bulunur. Burada NP, nin ortalama değeridir. Buna göre **Poisson dağılımı**,

$$P(n) = \frac{1}{n!} \bar{n}^n \bar{e}^{\bar{n}}$$

biçiminde de yazılabilir.

6. Yedi Spinli Sistemde Şekillenim.

Toplam 7 spinden oluşan bir sistem ele alalım. Spinlerin her biri belli bir doğrultu ile ya aynı ya da ters yönde yönelsinler. Denge durumunda verilen doğrultuya paralel olan spinlerin sayısı n_α ve ters yönde olanlarınki de n_β olsun. n_α nın alacağı tüm değerler için şekillenim sayısını ve olasılıkları bulunuz.

Bir spinin α durumunda olma olasılığı p ve β durumunda olma olasılığı q ise, q=p=1/2 dir. O halde, 7 spinden n_α tanesinin α durumunda olma olasılığı,

$$W_7(n_\alpha) = \frac{7!}{n_\alpha!(7-n_\alpha)!} (1/2)^7$$

dir. Burada şekillenim sayısı,

$$g_7(n_\alpha) = \frac{7!}{n_\alpha!(7-n_\alpha)!}$$

dir. Toplam şekillenim sayısı ise 2^7 = 128 dir. Buna göre istenen değerler Çizelge I.1 de toplanmıştır.

Çizelge I.1 – Yedi Spinli Sistemde Şekillenim Sayısı.

n_α	Şekillenim Sayısı	Olasılık
0	1	1/128
1	7	7/128
2	21	21/128
3	35	35/128
4	35	35/128
5	21	21/128
6	7	7/128
7	1	1/128

O halde toplam 7 spinden yalnızca bir tanesinin α durumunda olmasının yolu 7 dir. Buna karşın üç ya da dört spinin α durumunda bulunmalarının yolu 35'dir ve en büyük olasılık bu durumda elde edilmiştir. Buna göre, denge durumunda 7 spinden üçü ya da dördü α durumundadır, denir.

7. Özdeş Dört Zarla Elde Edilen Şekillenim.

Dört özdeş zarla 6 ya da daha az sayı atma olasılığı kaçtır?

Her zarla bir atışta elde edilecek en küçük sayı 1 dir. O halde dört zarla bir atışta elde edilecek en küçük sayı 4 dür. Buna göre, aranan sayılar 6, 5 ve 4 sayıları olacaktır.

Zarları, z_1, z_2, z_3 ve z_4 ile gösterirsek aranan sayıları verecek olan şekillenim sayıları, Çizelge 1.2'de görüldüğü gibidir.

Çizelge I.2. Özdeş Dört Zarla Elde Edilen Şekillenimler

Sayı	z_1	z_2	z_3	z_4	Şekillenim Sayısı
4	1	1	1	1	1
5	2	1	1	1	
	1	2	1	1	4
	1	1	1	2	
6	3	1	1	1	
	1	3	1	1	
	1	1	3	1	
	1	1	1	3	
	2	2	1	1	10
	2	1	2	1	
	2	1	1	2	
	1	2	2	1	
	1	2	1	2	
	1	1	2	2	

Çizelgeden görüldüğü gibi dört zarla altı ya da daha küçük sayı bulmanın toplam yolu 15 dir. Oysa dört zarın aynı anda atılmasından elde edilecek toplam şekillenim sayısı $6^4 = 1296$ dır. O halde dört zarla altı ya da daha küçük sayı bulma olasılığı,

$$W = \frac{15}{1296} \cong 0.01$$

dir.

8. Özdeş Dört Zarla Yapılan Gözlemlerde Olasılık İşlemleri

Özdeş 4 tane zarla yapılan bir gözlemde;

a) Yalnızca bir tek zarda 6 sayısını bulma olasılığı kaçtır?

b) Yalnızca iki zarda 6 sayısını bulma olasılığı kaçtır?

c) Dört zarın her birinde 6 sayısını bulma olasılığı kaçtır?

d) En az bir zarda 6 sayısını bulma olasılığı kaçtır?

Bu soruyu çözmek için doğrudan Binom bağıntısını kullanabiliriz:

$$W_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1}$$

a) Yalnızca bir zarda 6 sayısını bulma olasılığı için;

$n_1 = 1$, $p = 1/6$, $q = 5/6$ ve $N = 4$ olduğundan,

$$W_4(1) = \frac{4!}{3!}\frac{1}{6}\left(\frac{5}{6}\right)^3 = 0.39$$

b) $n_1 = 2$, $p = 1/6$, $q = 5/6$ ve $N = 4$ den,

$$W_4(2) = \frac{4!}{2!2!}\left(\frac{1}{6}\right)^2\left(\frac{5}{6}\right)^2 = 0.12$$

c) $n_1 = 4,\ p = 1/6,\ q = 5/6$ ve $N = 4$ den,

$$W_4(4) = \frac{4!}{4!}\left(\frac{1}{6}\right)^4\left(\frac{5}{6}\right)^0 = 0{,}0008$$

d) Eğer dört zardan hiç birisinde 6 sayısını bulmama olasılığı W4 (hiç) ve en az birinde 6 sayısını bulma olasılığı W4 (en az bir) ise, olasılıkların tam olma koşulundan,

W4(hiç) + W4 (en az bir) = 1

olmalıdır. Buradan,

W4(en az bir) = 1 - W4(hiç)

bulunur. Ayrıca,

$$W_4(\text{hiç}) = \frac{4!}{4!}\left(\frac{1}{6}\right)^0\left(\frac{5}{6}\right)^4 = 0.48$$

olduğu için,

W4(en az bir) = 0.52

bulunur.

1.11. Bölüm Sonu Sorular

1. Bir u değişkeni için,

$$\frac{1}{\bar{u}} \le \overline{\left(\frac{1}{u}\right)}$$

olduğunu gösteriniz.

2. Spin kuantum sayısı 1 olan magnetik sistemde ortalama değerleri oluşturunuz. Bir spinin $\pm\mu_o$ değerlerini alma olasılığı p ve o değerini alma olasılığı (1-2p) olsun.

3. Spin kuantum sayısı 1/2 olan bir parçacık sisteminde,

$$u_i = \begin{cases} 1 \text{ ise parçacık } \alpha \text{ durumunda} \\ 0 \text{ ise parçacık } \beta \text{ durumunda} \end{cases}$$

Buna göre, α durumundaki parçacık sayısı,

$$n_\alpha = \sum_{i=1}^{N} u_i$$

İle veriliyor. Bu sistem için ortalama değerlerini inceleyiniz.

4. N tane özdeş pil seri bağlanarak bir kaynak oluşturuluyor, öyleki:

$$v_i = \begin{cases} 1 \text{ ise pil iyi çalışıyor} \\ 0 \text{ ise pil iyi çalışmıyor} \end{cases}$$

Bir R direncini besleyen bu devredeki ortalama güç kaybını ifade ediniz.

5. 1 m lik cetvel ile 50m lik bir uzunluk, cetvelin uzunluk üzerine 50 kez arka arkaya konması ile ölçülmek isteniyor. Bir ölçümde cetvelin uçlarının işaretlenmesi ile elde edilen uzunluk 0,998 m ile 1.002m aralığında yayılıyor. 50 ölçüm sonundaki dağılganlığı bulunuz.

6. 10 tane molekülden oluşan bir sistem için (1.47) ve (1.62) bağıntıları ile verilen Binom ve Gauss dağılım fonksiyonlarını çiziniz.

7. Beş tane 100 bin liralık metal para ile bir atışta hiç yazı bulmama olasılığını bulunuz.

8. Su dolu bir havuzu kova ile boşaltmak isteyen bir işçiye:

a) Her gün belli bir süre çalışması : s saat
b) Her gün belli bir miktar su boşaltması: k kova
gibi iki ayrı yol öneriliyor. İşçi N gün çalışıyor ve ortalama S saatte K kova su boşaltılıyor.

İşçiden K/S oranının büyük olması istendiğine göre, yukarıdaki önerilerden hangisini seçmelidir? İşçinin bir saatte k_o kova su boşalttığını ve bunun günden güne değiştiğini varsayınız.

9. Ali ile Ahmet bir doğru üzerinde aynı noktadan aynı anda harekete başlıyorlar. Her ikisinin de adım uzunlukları ve başlama noktasının sağına ya da soluna bir adım atma olasılıkları birbirine eşit ise, bunların N adım sonunda yeniden karşılaşma olasılığı nedir?

10. Bir tek metal 100 bin lira ile YAZI elde edilinceye kadar atılan ortalama atış sayısı kaçtır?

11. On tane metal 100 bin lira ile tek atışta beş yazı ve beş tura bulma olasılığı kaçtır?

12. Örnek Çözüm 5 de bulunan Poisson dağılım fonksiyonunu, n nin alacağı değerlere göre tartışınız.

13. Poisson dağılım fonksiyonunu, n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 ve n_i = 0.5, 1, 2, 3 değerleri için ayrı ayrı çiziniz.

14. Şekil 1.1 deki kabın A kesiminde kaç tane molekül bulunmalı ki, dalgalanma;

a) 10^{-2}, b)10^{-4} c)10^{-6}

olsun?

15. Bir kutuda 30 beyaz, 10 siyah top vardır. Kutudan bir çekilişte 4 top birden çıkarılıyor. Bu 4 topun:

a) 4 ünün de beyaz,
b) 3 ünün beyaz, 1 inin siyah,
c) 2 sinin beyaz, 2 sinin siyah,
d) 1 inin beyaz, 3 ünün siyah,
e) 4 ünün de siyah olma olasılığı kaçtır?

16. İstatistik Fizik dersinin bir sınavına katılan 50 öğrenciden, 30 u ellinin altında, 15 i elli-seksen arasında ve 5 i de seksenin üzerinde not alıyor. Seçilen herhangi 5 öğrenciden:

a) 3 ünün ellinin altında, 1 inin elli-seksen arasında, 1 inin de seksenin üzerinde not alma olasılığı kaçtır?
b) 2 sinin seksenin üzerinde not alma olasılığı kaçtır?
c) 3 ünün elli-seksek arasında not alma olasılığı kaçtır?

II. İSTATİSTİK FİZİKTE TEMEL KAVRAMLAR

2.1. Amaç

Makroskopik niceliklerin kuantum mekaniksel yasalarla belirlenmesinde, bilinmesi gerekli olan şey, makroskopik sistemi oluşturan parçacıkların durgun kuantum durumlarıdır. Örneğin bir parçacıklar sistemini kuantum durumları biliniyorsa, o sistemin makroskopik niceliği olan entropi bulunabilir. Entropisi belirlenebilen bir sistemde sıcaklık, basınç, kimyasal potansiyel ve mıknatıslanma gibi öteki nicelikler kolayca bulunur.

Bu nedenle, bir makroskopik sistemde istatistiksel yöntemleri oluştururken, her şeyden önce bilinmesi gereken şey, sistemin durgun kuantum durumlarıdır. Öte yandan, enerjisi değişmez kalan bir sistemde durgun kuantum durumu demek, bir parçacığı belli bir hacim elemanı içinde bulma olasılığının zamandan bağımsız olması demektir. Başka bir değişle, bir sistemin durgun kuantum durumu, o sistemin tüm gözlenebilen fiziksel niceliklerinin zamandan bağımsız, yani sistemin dengede olmasını sağlayan koşuldur.

Bu Bölümde, denge durumundaki maddelerin termodinamik niceliklerinin, istatistiksel kavramları bilinen fizik yasalarına uygulayarak, belirlenmesinde geçerli olan temel kavramlar ele alınacaktır.

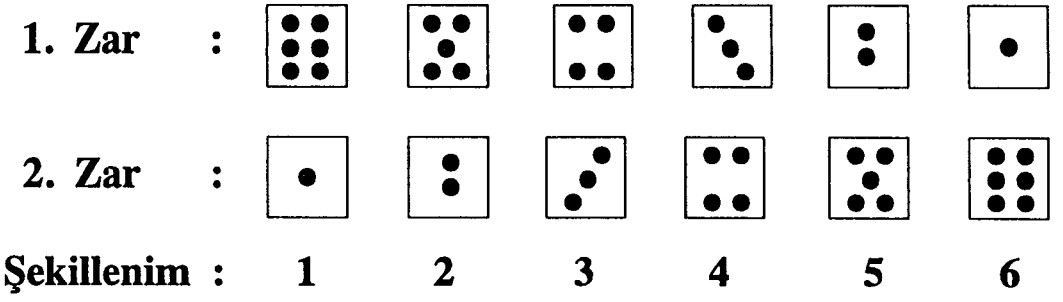
2.2. Makroskopik ve Mikroskopik Durum

İstatistik Fiziğin ilgi duyduğu bir fiziksel sistem, çok sayıda atom ya da molekülden oluştuğu için, çoğu zaman çok sayıda dinamik serbestlik derecesine sahiptir. Böyle bir sistemde, alışılageldiği biçimde, yalnızca sıcaklık, enerji ve basınç gibi

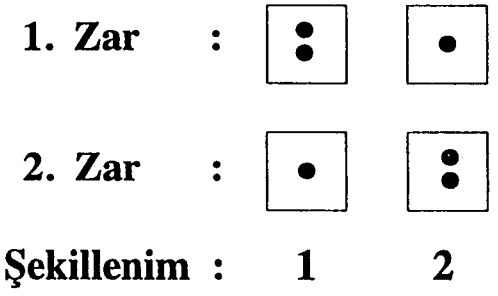
fiziksel niceliklerin ölçülmesi ile belirlenen duruma o sistemin **makroskopik durumu** adı verilir.

Öte yandan, bu sistemi oluşturan parçacıklardan herbirinin konum ve momentumunun ayrı ayrı belirlenmesi sistemin **mikroskopik durumunu** oluşturur. Enerji gibi bir termodinamik niceliğin belirlenmesinde sistemin mikroskopik durumlarının ayrıntılı olarak bilinmesi gerekmemektedir. Örneğin sistemin enerjisi, sistemi oluşturan parçacıkların enerjilerinin toplamı olacaktır. O halde enerjiyi bulmak için, sistemin mikroskopik durumlarının bilinmesine gerek kalmadan, belli bir enerji değerine sahip olan kaç tane parçacık olduğunu bilmek yeterli olacaktır. Başka bir değişle, bir sistemde parçacıkların özelliklerine bakılmaksızın her enerji durumunda kaç tane parçacık olduğunu saptamak, o sistemin makroskopik durumunu oluşturmak demektir.

Çok sayıda dinamik serbestlik derecesine sahip olan bir sistemde, ölçülebilen fiziksel nicelikler, **en olası makroskopik duruma** karşı gelen niceliklerdir. Oysa en olası makroskopik durum çok sayıda mikroskopik durumdan oluşur. Başka bir değişle, en olası durum, çok sayıda şekillenime karşı gelen durumdur. Örneğin, iki zarla **7** sayısını veren şekillenim sayısı, aşağıdaki incelemeden açıkça görüldüğü gibi altıdır.



Şimdi de bu iki zarla toplam 3 sayısını veren şekillenim sayısını bulalım:



Görüldüğü gibi, bu sayı ikidir. O halde, iki zarla 7 ya da 3 sayısını bulmada en olası durum, altı şekillenimden oluşan ve 7 sayısını veren durumdur. Yani iki zarla **7** sayısını bulmak **3** sayısını bulmaktan çok daha olasıdır.

2. 2a. Evre Uzayı

Diyelim ki, f serbestlik derecesi olan bir sistemin genelleştirilmiş uzaysal koordinatları (q_1, q_2, ...,q_f) ve bunlarla uyuşan momentum koordinatları da (p_1, p_2, ... p_f) olsun. Bu sistemin bir mikroskopik durumu, (q_1, q_2, ..., q_f, p_1, p_2, ... p_f) değerlerinin belirlenmesi ile tanımlanabilir. 2f tane değişkenin oluşturduğu 2f boyutlu uzaya evre uzayı denir. Bu uzayda belirlenen ve evre noktası adı verilen her nokta bir mikroskopik duruma karşı gelir. O halde klasik istatistik fizikte mikroskopik durumlar, evre uzayındaki noktaların bir takımını oluşturur. Evre noktasının hareketi evre uzayında bir yörünge oluşturur. Eğer sistemin enerjisi korunumlu ise bu yörünge değişmez enerjili bir yüzey üzerinde kalır.

2. 2b. Kuantum Durumları

Kuantum mekaniğinde, Heisenberg belirsizlik ilkesi gereği, q ve p aynı anda hiçbir belirsizlik içermeyecek biçimde belirlenemeyeceği için, klasik fizikte geçerli olan evre uzayı anlamını yitirir. Bu nedenle kuantum istatistik fizkte geçerli olan mikroskopik durum tanımı, tümüyle kuantum mekanik ilkelerine göre yapılır.

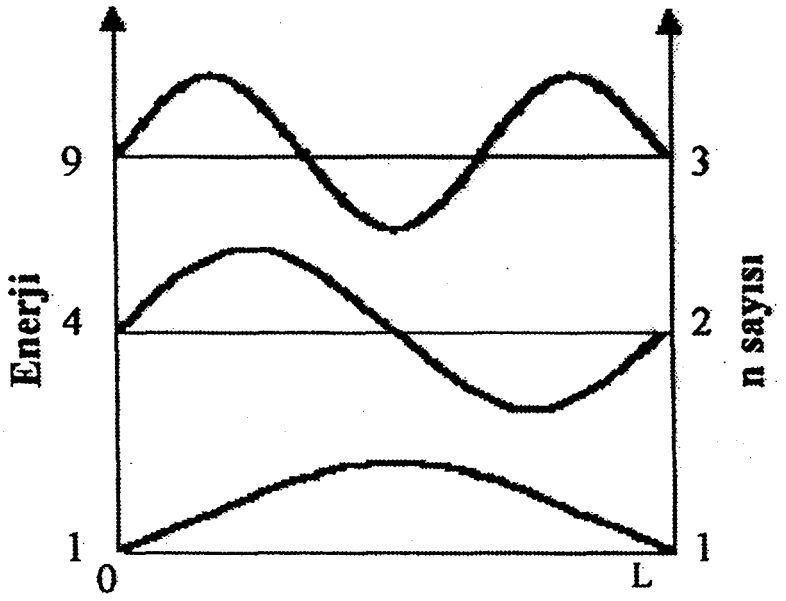
Kuantum mekaniğine göre bir sistemin durumu,

$$H \mid \psi_n >= E_n \mid \psi_n > \qquad (2.1)$$

denklemi ile uyuşan kuantum durumlarından biridir. Burada, **H** sistemin enerji Hamiltoniyeni, $\mid \psi_n >$ n. kuantum durumunu belirleyen dalga fonksiyonu ve E_n de, n. kuantum durumuna karşı gelen enerji değeridir. Buna göre, kuantum istatistik fizikte mikroskopik durumların bir takımı, n kuantum sayısının belirlediği kuantum durumlarının bir takımına karşı gelmektedir. Kuantum durumunu, kütlesi m, momentumu P ve enerji Hamiltoniyeni,

$$H = P^2 / 2m \qquad (2.2)$$

olan bir serbest parçacık için biraz daha ayrıntılı olarak inceleyelim. Schrödinger denklemi, iki ucundan sıkıştırılmış bir teldeki enine dalgaların yayılmasını belirleyen dalga denklemine benzer, Şekil 2.1.



Şekil 2.1 İki ucundan sıkıştırılmış bir teldeki dalgalar.

Şekil 2.1 e göre durgun dalgaların olası dalgaboyu,

$$\lambda_n = 2L/n \tag{2.3}$$

dir. Burada.

$$n = 1, 2, 3, ... \tag{2.4}$$

gibi tam sayılar alır ve karın noktalarının sayısını belirler.

Öte yandan bir durgun dalga, ters yönlerde yayılan iki dalganın telin uç kısımlarında yansımasından oluşur. Buna göre, bir serbest parçacığın bir doğru üzerinde ileri-geri hareket etmesi ve uç noktalarda esnek çarpışma yapması tam olarak bir durgun dalgaya karşı gelir. Başka bir değişle, kuantum mekaniğinde bir parçacık demek, Schrödinger dalgası demektir. O halde parçacığın momentumu,

$$P_n = h/\lambda_n = \frac{h}{2L} n \tag{2.5}$$

bağıntısı ile verilir. Burada, Planck değişmezidir.

Eğer parçacık kenar uzunluğu L olan bir küp içinde hareket ederse, bu harekete karşı gelen momentumun, küpün kenarlarına paralel bir (x,y,z) dik koordinat sistemindeki bileşenleri,

$$P_x = \frac{h}{2L} n_x$$
$$P_y = \frac{h}{2L} n_y \qquad (2.6)$$
$$P_z = \frac{h}{2L} n_z$$

bağıntıları ile verilir. Burada n_x, n_y, n_z kuantum sayılarıdır ve herbiri 1, 2, 3, ..., gibi değerler alır. Öte yandan parçacığın bileşke momentumu,

$$\begin{aligned} P_n^2 &= P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 \\ &= \frac{h^2}{4L^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right) \\ &= n^2 \frac{h^2}{4L^2} \end{aligned} \qquad (2.7)$$

dir. Burada,

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \qquad (2.8)$$

kısaltması yapıldı. Buna göre parçacığın enerjisi, (2.2) bağıntısından,

$$\begin{aligned} E_n &= \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \\ &= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2 \end{aligned} \qquad (2.9)$$

olacaktır. n^2 ye bağlı olan bu bağıntı gösteriyor ki, parçacığın enerjisi, momentum vektörünün doğrultusuna değil, yalnızca büyüklüğüne bağlıdır. Burada $h_i = h/2\pi$ dir.

Parçacığın içinde hareket ettiği kabın hacmi $V = L^3$ ise,

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}} n^2 \qquad (2.10)$$

biçiminde de ifade edilebilir. Bu bağıntı herhangi bir biçime sahip başka bir kap için de geçerlidir. Ancak kabın boyutları Schrödinger dalga boyundan büyük olmalıdır. Örneğin kenarları L_x, L_y, L_z olan diktörtgen biçimindeki bir kap için,

$$E_n = \frac{h^2}{8m}\left\{\frac{n_x^2}{L_x^2}+\frac{n_y^2}{L_y^2}+\frac{n_z^2}{L_z^2}\right\} \qquad (2.11)$$

$$= \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left\{\frac{n_x^2}{L_x^2}+\frac{n_y^2}{L_y^2}+\frac{n_z^2}{L_z^2}\right\}$$

yazılabilir.

İşte (2.11) bağıntısındaki n_x , n_y ve n_z kuantum sayıları, enerjisi En olan parçacığın enerji durumlarını belirler. Buna göre, n^2 nin farklı değerlerine karşı gelen enerji değerleri parçacığın enerji düzeylerine karşı gelir.

Ayrıca momentum vektörü, n_x , n_y ve n_z kuantum sayılarına bağlı olduğu için, momentum vektörünün farklı doğrultuları, parçacığın farklı enerji durumlarını belirler. Genel olarak, bir parçacığın farklı enerji durumlarından bazıları aynı enerji değerlerine sahip olabilir. Yani bir enerji düzeyi birden fazla enerji durumundan oluşabilir. Bu tip enerji düzeylerine **çakışık enerji düzeyleri** denir. Çakışık enerji düzeyini oluşturan enerji durumlarının sayısına da **çakışma sayısı** denir ve g_n ile gösterilir. Kuşkusuz g_n = 0, 1, 2, 3... gibi sayılar alır.

Buna göre, bir parçacığın n. enerji düzeyi gn-katlı çakışık ise, bu parçacığın En enerji değerine karşı gelen g_n =1 olan bir enerji düzeyine **çakışık olmayan enerji düzeyi** denir. Yani bu enerji düzeyi bir tek enerji durumundan oluşmuştur. Buna çoğu kez tek-katlı enerji düzeyi de denir.

Enerji düzeylerinin çakışık olmasını daha iyi anlamak için Çizelge II.1 deki örneği ele alalım. Örnekte, kenar uzunlukları L olan bir kap içindeki, sıfır spinli, bir parçacığın enerji düzeylerinin, n_x, n_y, n_z kuantum sayılarının alacağı değerlere göre nasıl değiştiği görülmektedir.

Çizelge II.1. Sıfır Spinli Parçacıkta Enerji Düzeyleri.

n_x	n_y	n_z	$E_n = n^2 (h^2 / 8mL^2)$	g_n	
1	1	1	3	1	Tek katlı taban eneji düzeyi
2	1	1			Üç katlı 1. uyarılmış enerji
1	2	2	6	3	düzeyi
1	1	2			
2	2	1			Üç katlı 2. uyarılmış enerji
2	1	2	9	3	düzeyi
1	2	2			
3	1	1			Üç katlı 3. uyarılmış enerji
1	3	1	11	3	düzeyi
1	1	3			
2	2	2	12	1	Tek katlı 4. uyarılmış enerji düzeyi
3	2	1			
3	1	2			
1	3	2	14	6	Altı katlı 5. uyarılmış enerji
1	2	3			düzeyi
2	1	3			
2	3	1			
3	2	2			
2	3	2	17	3	Üç katlı 6. uyarılmış enerji
2	2	3			düzeyi

Çizelge de görüldüğü gibi parçacığın en düşük enerji düzeyi, $n_x = n_y = n_z = 1$ olan kuantum sayılarına karşı gelen taban enerji düzeyidir ve tek katlıdır, yani çakışık değildir. Oysa parçacığın birinci uyarılmış enerji düzeyi, $3h^2/4mL^2$ lik bir enerjiye sahiptir. Bu enerji değerine sahip olan,

$$\{n_x = 2, n_y = 1, n_z = 1\}$$

$$\{n_x = 1, n_y = 2, n_z = 1\}$$

$$\{n_x = 1, n_y = 1, n_z = 2\}$$

gibi üç ayrı kuantum durumu vardır. Bu kuantum durumlarının herbiri bir mikroskopik duruma karşı gelir. O halde parçacığın $3h^2 / 4mL^2$ enerji değerine sahip makroskopik durumu yukarıdaki üç mikroskopik durumdan oluşmaktadır.

Eğer incelenen parçacık, sıfırdan farklı bir spine sahip ise, enerji düzeylerinin herbiri fazladan (2s + 1) katlı çalışık olabilir, burada s parçacığın **spin kuantum sayısı** dır.

Denge durumunda olan bir sistemin, yapılan makroskopik gözlemler süresince değişmez kaldığını söylemek, o sistemin mikroskopik özellikleri yönünden değişmez kaldığını söylemek demek değildir. Yani makroskopik özellikleri yönünden denge durumunda olan bir sistemin hangi mikroskopik durumunda bulunduğunu kesinlikle söylemek olanaksızdır. Böyle bir sistemde yapılabilecek tek şey, sistemin tüm olası durumları için bir olasılık tanımlamaktır. Bu olgu bizi, istatistik fiziğin temel postülatlarına götürür.

2.2c. Girilebilir Durumlar

Yukarıdaki incelemeden, **N tane parçacıktan oluşan bir sistemde çok sayıda kuantum durumu vardır** sonucuna ulaşabiliriz. Sistemin, bu kuantum durumlarından hangisinde bulunduğunu kesin olarak söylemenin hiçbir yolu yoktur. Ancak incelenen sistem hakkında bazı bilgilerin önceden bilinmesi, kuantum durumları hakkında daha kesin olmaya yarayabilir. Örneğin sistemin enerjisi önceden biliniyorsa, sistemin bu enerji ile uyum içinde olan kuantum durumlarından herhangi birinde bulunabileceği söylenebilir. İşte bu tür kuantum durumlarına o sistemin **girilebilir kuantum durumları** denir.

Örnek olarak herbirinin spin kuantum sayısı1/2 olan üç spinden oluşan bir sistem düşünelim. Herbir spine karşı gelen magnetik moment μ_o olsun. Ayrıca sisteme z doğrultusunda H magnetik alanı uygulayalım. O halde bir spinin enerjisi, magnetik alanla aynı yönde yöneldiği zaman $-\mu_oH$ ve ters yönde yöneldiği zaman da μ_oH olacaktır. Bu bilgilere göre sistemin olası kuantum durumları Çizelge II.2 de görülmektedir.

Görülüyor ki, böyle bu sistemin kuantum durumlarının sayısı sekizdir. Bu kuantum durumlarından hangisinin ya da hangilerinin bu sistemin girilebilir durumları olduğunu söylemenin hiçbir yolu yoktur. Ancak, eğer sistemin enerjisi önceden biliniyorsa, girilebilir kuantum durumlarını söylemek olasıdır. Örneğin, diyelim ki sistemin toplam enerjisi μ_oH olsun. Çizelgeye göre, bu enerji değeri ile uyuşan kuantum durumları, beşinci, altıncı ve yedinci kuantum durumlarıdır. O halde, sistemin girilebilir kuantum durumları yalnızca bu kuantum durumlarıdır. Kuşkusuz

Çizelge II.2. Üç Spinli Sistemde Olası Durumlar.

Kuantum Durumu	Spinlerin Olası Yönelimleri			Toplam Magnetik Moment	Toplam Enerji
1	α	α	α	$3\mu_o$	$-3\mu_oH$
2	α	β	α	μ_o	$-\mu_oH$
3	α	α	β	μ_o	$-\mu_oH$
4	β	α	α	μ_o	$-\mu_oH$
5	α	β	β	$-\mu_o$	μ_oH
6	β	α	α	$-\mu_o$	μ_oH
7	β	β	α	$-\mu_o$	μ_oH
8	β	β	β	$-3\mu_o$	$3\mu_oH$

sistemin, bu girilebilir kuantum durumlarından hangisinde bulunduğu bilinemez.

2.3 Temel Postülatlar

I. Postülat : Girilebilir durumlarının herbirinde eşit olasılıkla bulunabilen yalıtık bir sistem denge durumundadır.

Yalıtık bir sistem düşünelim. Enerji E ve E + δE aralığında bulunsun. Bu sistem çok sayıdaki girilebilir durumlarından herhangi birinde bulunabilir. Eğer sistem, herhangi bir anda, girilebilir durumlarının tümünde gelişigüzel bir dağılım gösteriyorsa, başka bir zaman aynı gelişigüzel dağılımını gösterebilir mi? Sistem, kuşkusuz zamanla girilebilir durumlar arasında oluşan geçişler nedeni ile, durumunu sonsuza değin koruyamaz. Ancak bu, dinamik bir değişimdir ve sistem yalıtık kaldığı sürece makroskopik gözlemler yönünden (yani mekanik yasalarına göre) bir anlam taşımaz. Bu nedenle bir sistem girilebilir durumlarının tümünde gelişigüzel bir dağılım gösteriyorsa, bu sistem dengededir ve zamandan bağımsızdır.

II. Postülat : Bir sistem başlangıçta girilebilir durumlarının herbirinde eşit olasılıkla bulunamıyorsa, bu sistem dengede değildir. Sistem zamanla girilebilir durumlarının herbirinde eşit olasılıkla bulunabilir ve denge durumuna gelebilir.

Yine yalıtık bir sistem düşünelim. Sistem herhangi bir anda girilebilir durumlarının yalnızca bir kesiminde bulunsun. O halde, sistemin geri kalan girilebilir durumları boştur. Ayrıca mekanik yasalarınca, bir girilebilir durumun başka bir girilebilir duruma üstünlüğü olmadığı için sistemin başlangıçtaki girilebilir durumunda kalması ve başka bir girilebilir duruma geçmemesi son derece olanaksızdır.

Gerçekte, sistemi oluşturan parçacıklar arasındaki zayıf da olsa olası etkileşmeler sonucu tüm girilebilir durumlar arasında geçişler oluşacaktır. O halde başlangıçta girilebilir durumlarının herbirinde eşit olasılıkla bulunamayan bir sistem zamanla bunların herbirinde eşit olasılıkla bulunabilir.

III. Postülat : Eğer yalıtık bir sistem denge durumunda ise girilebilir durumlarının herbirinde eşit olasılıkla bulunabilir.

Çizelge II.2 de verilen örnekte gördüğümüz gibi üç spinli sistemin $+\mu_0 H$ enerjisi ile uyuşan girilebilir kuantum durumları,

$(\alpha\ \beta\ \beta)$; $(\beta\ \alpha\ \beta)$; $(\beta\ \beta\ \alpha)$

olmak üzere üç tanedir. Sistem $\mu_0 H$ gibi değişmez bir enerjiye sahip olduğu için yalıtıktır. O halde, anılan postülata göre sistem denge durumunda yukarıdaki girilebilir durumların herbirinde eşit olasılıkla bulunabilir. Yine aynı postülata göre üç spinden hangisinin magnetik alanla aynı yönde olduğunu söyleme olanağı yoktur. Ancak sistemin toplam enerjisi $\mu_0 H$ olduğuna göre, bir spinin alanla ters yönde yönelmesi, aynı yönde yönelmesine göre iki kez daha olasıdır.

2.4. Girilebilir Durumların Saptanması

V hacminde N tane özdeş parçacıktan oluşan bir sistemin, x gibi dış etkenlerin etkisinde kaldığını ve enerjisinin E olduğunu varsayalım. Bu sistemin, E, N, V, x niceliklerinin fonksiyonu olarak yazılabilen ve $\Omega(E, N, V, x)$ ile gösterilen girilebilir durumlarının saptanması işlemi, sistemin gösterdiği bazı özelliklere bağlıdır.

Örneğin sistem olarak, V hacmindeki bir kap içinde bulunan N tane özdeş atomdan oluşan bir ideal gaz sistemi seçilebileceği gibi, metallerdeki iletim elektronları, ya da sıvı helyumu oluşturan ^4_2He atomları da seçilebilir.

VI. Bölüm de inceleneceği gibi ,çok sayıda parçacıktan oluşan bir ideal gaz sisteminde, parçacıklar arası uzaklık, de Broglie dalgaboyundan çok büyük olduğu için **kuantum etkileri** de önemsenmez. Yani ideal gazlarda parçacıkların **dalga özelliği** gözardı edilebileceği için onlar, Newton mekaniğine uyan **klasik parçacıklar** gibi ele alınırlar.

İşte yukarıda anılan özelliğe sahip parçacıkların oluşturuduğu sistemlerde girilebilir durumların saptanmasında uygulanacak yönteme **Klasik Yaklaşım** adı verilir. Klasik yaklaşımda; tek parçacık durumunda birden fazla parçacık bulma olasılığı çok küçüktür. Buna göre, tek parçacık durumlarının çoğu boştur, bir kısmında tek parçacık ve çok azında da birden fazla parçacık vardır. Yani klasik yaklaşımda, belli bir enerji bölgesindeki tek parçacık enerji durumu sayısı, bu enerjiye sahip parçacık sayısından çok büyüktür.

Oysa metallerdeki iletim elektronları ya da sıvı helyumdaki ^4_2He atomlarının oluşturduğu sistemlerde, bazı özel koşullar sağlanmadıkça, parçacıklar arası kuantum etkileri gözardı edilemez. Yani bu tür sistemlerde parçacıkların dalga özelliği önde geldiği için onlar, klasik parçacıklar gibi ele alınamazlar. Temelde **fermiyon** ya da **bozonların** oluşturduğu bu tür sistemlerde girilebilir durumların saptanması için, klasik yaklaşımda karşılığı olmayan bir yöntem gerekmektedir. Kuantum İstatistik Fizik adı verilen bu yöntem Kesim 2.5 de ele alınacaktır.

O halde bir sistemde, klasik yaklaşım altında, bir tek parçacığın girilebilir kuantum durumlarının sayısı, enerjileri E den küçük olan girilebilir durumların toplamı kadardır. O halde N tane özdeş parçacıktan oluşan bu sistemin toplam girilebilir kuantum durumlarının sayısı,

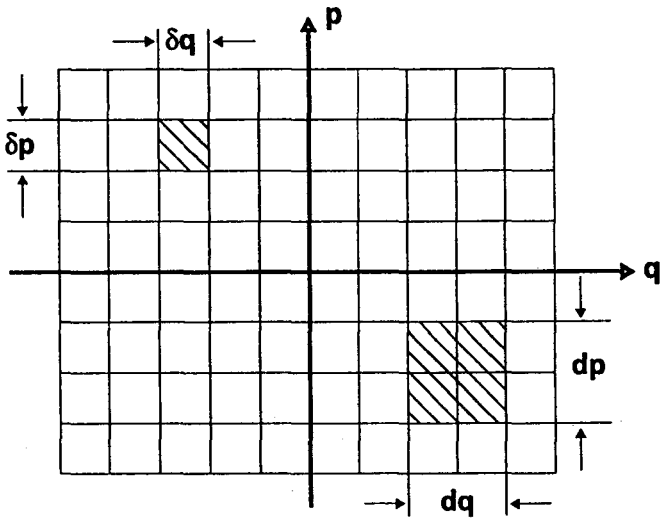
$$\Omega(E,N,V,x)=\frac{1}{N!}\left\{\Sigma n\right\}^N \tag{2.12}$$

bağıntısıyla verilir. Burada, toplama $0 \le E_n \le E$ koşulu sağlanacak biçimte tüm E_n ler üzerinden yapılır. E_n sistemin enerji özdeğerleri ve n de bu özdeğerlerle uyuşan kuantum sayılarıdır.

Kuantum fiziği yasalarına göre tanımlanan (2.12) bağıntısının klasik fizikteki (Newton mekaniğindeki) karşılığı ise,

$$\Omega(E,N,V,x)=\frac{1}{N!h^f}\int_{0\le H\le E} d\Gamma \tag{2.13}$$

bağıntısıdır. Burada H sistemin klasik fizik yasalarına göre tanımlanan enerjisi ve f sistemin serbestlik derecesidir. $d\Gamma$ ise Şekil 2.2 de görüldüğü gibi p momentum ve q uzaysal koordinatlarının oluşturduğu evre uzayındaki dpdq hacim elemanıdır.



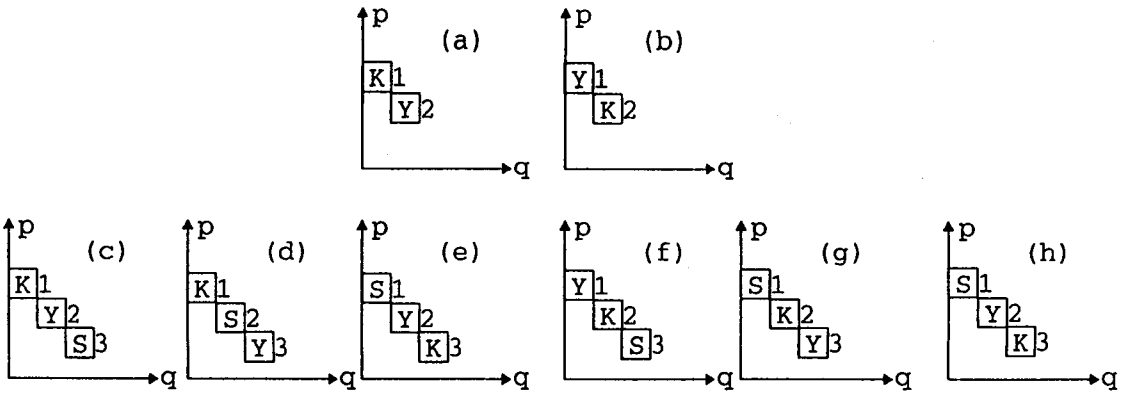
Şekil 2.2. Klasik evre uzayındaki hacim elemanı

$d\Gamma$ hacim elemanı açısal momentum boyutunda bir niceliktir. Oysa (2.13) bağıntısının sol tarafı, fiziksel boyutu olmayan sayıları göstermektedir. Bu nedenle bağıntının sağ tarafı, h_o açısal momentum boyutunda olmak üzere h_o^f gibi bir çarpana bölünmelidir. Şekil 2.2 de görüldüğü gibi h_o, evre uzayında büyüklüğü dpdq olarak seçilmiş birim hacim elemanıdır. Yani bu birim hacim elemanlarının (hücrelerin) herbiri bir girilebilir duruma karşı gelir. Burada sorun, p ve q gibi sürekli değişkenlerin oluşturduğu evre uzayını, h_o gibi birim hücrelere bölerken dp ve dq nun ne denli küçük seçilip seçilmeyeceğidir. h_o hücrelerinin herbiri, bir parçacığın uzaysal koordinatının q ve q+ δq ve momentum koordinatının da p ve p + δp aralığında seçilirse, sistemin girilebilir durumları da o denli büyük bir incelikle saptanmış olur.

Ancak Heisenberg belirsizlik ilkesi, h_o hacim elemanının büyüklüğünü, h Planck değişmezinden daha küçük seçmenin fiziksel bir anlam taşımayacağını söyler. Bu nedenle (2.13) bağıntısı, h_o^f yerine h^f ye bölünmüştür.

(2.12) ve (2.13) bağıntılarının her ikisi de (1/N!) gibi bir çarpan içermektedir. Bu çarpan, özdeş parçacıkların birbirinden ayırdedilemezliğinden kaynaklanmaktadır.

Klasik yaklaşıma uyan K, Y, S, ... gibi N tane özdeş olmayan parçacıktan oluşan bir sistemde parçacıklardan K ve Y gibi iki tanesini ele alalım. Bunların, uzaysal koordinatlarına bağlı olarak, evre uzayındaki girilebilir durumları Şekil 2.3a daki gibi olsun.



Şekil 2-3. K,Y,S, parçacıkların evre uzayındaki girilebilir durumları

Parçacıklar özdeş olmadıkları için kendi aralarında yerdeğiştirmeleriyle elde edilen Şekil 2.3b deki girilebilir durumlar, Şekil 2.3a dakilerden farklıdır. O halde toplam dört tane girilebilir durum vardır.

Eğer parçacıklar özdeş ise, bunların yerdeğiştirmesiyle oluşan {Y1} durumunu {K1} durumundan, {K2} durumunu da {Y2} durumundan ayırtetmek olanaksızdır. O halde özdeş iki parçacığın yerdeğiştirmesi yeni girilebilir durum yaratmaz. Parçacıklar özdeş olsa bile yerleştirme işlemi gereği, onlara K ve Y gibi isim takıldığı için girilebilir durumlar 2 kez (2! kez) daha fazla saptanmış oldu.

Aynı düşünce ile K, Y, S gibi üç parçacık için saptanan girilebilir durum sayısı, Şekil 2.3(c-h) de görüldüğü gibi onsekizdir. Oysa parçacıklar özdeş olsaydı, parçacıkların yerdeğiştirmesiyle elde edilen ({Y2};{S2};{S3};{Y3};{S2};{K2}) gibi girilebilir durum çiftlerini birbirinden ayırtetmek olanaksız olurdu. O halde özdeş üç parçacığın yerdeğiştirmesiyle elde edilen girilebilir durumlar 6 kez (3! kez) daha fazla saptanmıştır.

Eğer sistemde N tane özdeş parçacık varsa yukarıdaki biçimde saptanan girilebilir durumların sayısı N! kez fazla olacaktır. İşte klasik yaklaşım altında yazılan (2.13) bağıntısını N! İle bölmenin nedeni budur. Buna **özdeş parçacıkların ayırdedilemezliği** denir.

Öte yandan, klasik yaklaşım altında, kuantum fizik yasalarına göre yazılan (2.12) bağıntısının N! İle bölünmesinin nedeni Pauli dışarlama ilkesine dayandırılabilir. Bu ilkeye göre, **özdeş iki parçacığın yerdeğiştirmesiyle elde edilen dalga fonksiyonları ya simetrik ya da antisimetriktir.** Örneğin,

dalga fonksiyonu $\psi(1, 2)$ ile gösterilen iki parçacıklı bir sistemde, 1 ve 2 parçacığının yerdeğiştirmesini belirleyen işlemci R_{12} ile gösterilirse, Pauli ilkesine göre,

$$R_{12}\psi(1,2)=\psi(1,2) \tag{2.14}$$

ise ψ (1, 2) **simetrik** ve

$$R_{12}\psi(1,2)=-\psi(1,2) \tag{2.15}$$

ise ψ (1, 2) **antisimetrik** dalga fonksiyonu adını alır.

Öte yandan N tane parçacığın herbirinin dalga fonksiyonu $\psi_a(1)$, $\psi_b(2)$, ..., $\psi_z(N)$ ile gösterilirse,

$$\psi(1,2,..,N)=\psi_a(1)\psi_b(2)\ldots\psi_z(N) \tag{2.16}$$

yazılır. Ancak parçacıkların yerdeğiştirmesine göre (2.16) gibi N! tane dalga fonksiyonu yazılabilir. Ne varki bunların hiçbirisi ne simetrik ne de antisimetriktir. Oysa bu dalga fonksiyonları bir simetrik ve bir antisimetrik dalga fonksiyonu verebilecek biçimde birleştirilebilir. Örneğin iki parçacık için,

$$\psi^s(1,2)=\psi_a(1)\psi_b(2)+\psi_a(2)\psi_b(1) \tag{2.17}$$

gibi bir simetrik ve

$$\psi^A(1,2)=\psi_a(1)\psi_b(2)-\psi_a(2)\psi_b(1) \tag{2.18}$$

gibi bir antisimetrik dalga fonksiyonu yazılabilir. Bu demektir ki, N tane parçacığı, tek parçacık durumlarına sıralayarak elde edilecek olan N! tane durumdan yalnızca bir tanesi oluşur.

Kuşkusuz, sistemi oluşturan parçacıklar, bilardo topları gibi birbirinden, örneğin renklerine göre ayırdediliyorlarsa (2.12) ve (2.13) bağıntılarını N! ile bölmeye gerek yoktur. O zaman, klasik yaklaşım altındaki girilebilir durumların sayısı,

$$\Omega(E,N,V,x)=\left\{\sum n\right\}^N \tag{2.19}$$

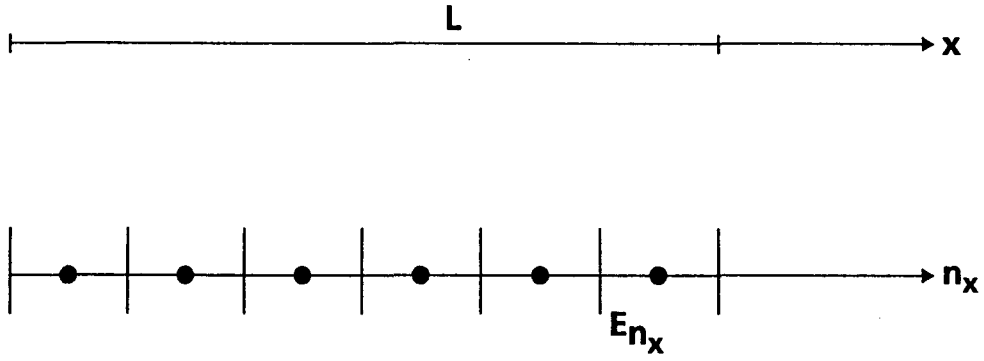
ve

$$\Omega(E,N,V,x)=\frac{1}{h^f}\int_{0\le H\le E} d\Gamma \tag{2.20}$$

bağıntılarıyla verilir.

2. 4a. Tek Boyutlu Uzayda Hareket Eden Bir Parçacığın Kuantum Durumları

Şekil 2.4 de görüldüğü gibi, bir parçacığın x doğrultusunda sınırlanmış bir L doğrusu üzerinde hareket ettiğini varsayalım.



Şekil 2.4. Tek boyutlu uzayda hareket eden bir parçacığın girilebilir durumları

Bu parçacığı niteleyen enerji (2.9) bağıntısına göre,

$$E_{nx} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n_x^2 \tag{2.21}$$

dir. Burada n_x niceliğinin herbir değeri parçacığın bir girilebilir durumuna karşı geldiği için enerjileri E_{nx} den küçük olan girilebilir durumların sayısı, (2.21) bağıntısından,

$$\Omega(E_{nx}) = \frac{L}{\pi\hbar}\sqrt{2mE_{nx}} \tag{2.22}$$

olacaktır. O halde parçacığın enerjisindeki dE_{nx} gibi bir artıma karşılık, girilebilir kuantum durumlarındaki ardım,

$$d\Omega(E_{nx}) = D(E_{nx})dE_{nx}$$

olacaktır. Bu bağıntıdaki D(Enx) niceliğine **durum yoğunluğu** denir. Durum yoğunluğu, enerji başına düşen girilebilir kuantum durumlarının sayısının bir ölçü-

südür ve (2.22) bağıntısı uyarınca,

$$D(E_{nx}) = \frac{\partial \Omega(E_{nx})}{\partial E_{nx}} = \frac{L}{2\pi}\left(2m/\hbar^2 E_{nx}\right)^{1/2} \qquad (2.23)$$

değirini alır.

(2.22) bağıntısına göre parçacığın girilebilir durumlarının sayısı enerjisinin artan fonksiyonudur. Örneğin kütlesi $m \cong 5x10^{-26}$ kg, oda sıcaklığındaki enerjisi $E_{nx} = 10^{-21}$ J olan bir azot molekülünün, $L = 10^{-2}$m uzunluğundaki bir doğru parçası üzerinde oluşturduğu tek boyutlu harekete karşı gelen girilebilir kuantum durumlarının sayısı, (2.22) bağıntısından,

$$\Omega(E_{nx}) \cong 3x10^{8}$$

bulunur. Bu sayı oldukça büyük bir sayıdır. Öte yandan (2.23) bağıntısına göre,

$$D(E_{nx}) \cong 1.5x10^{29}\ j^{-1}$$

olacaktır. Bu da oldukça büyük bir sayıdır.

2.4b. İki Boyutlu Uzayda Hareket Eden Bir Parçacığın Kuantum Durumları

Şimdi de yukarıdaki parçacığın boyutları LxL olan bir düzlem içinde iki boyutlu hareket yaptığını varsayalım bu hareketi niteleyen enerji, (2.9) bağıntısına göre,

$$E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2\right) \qquad (2.24)$$

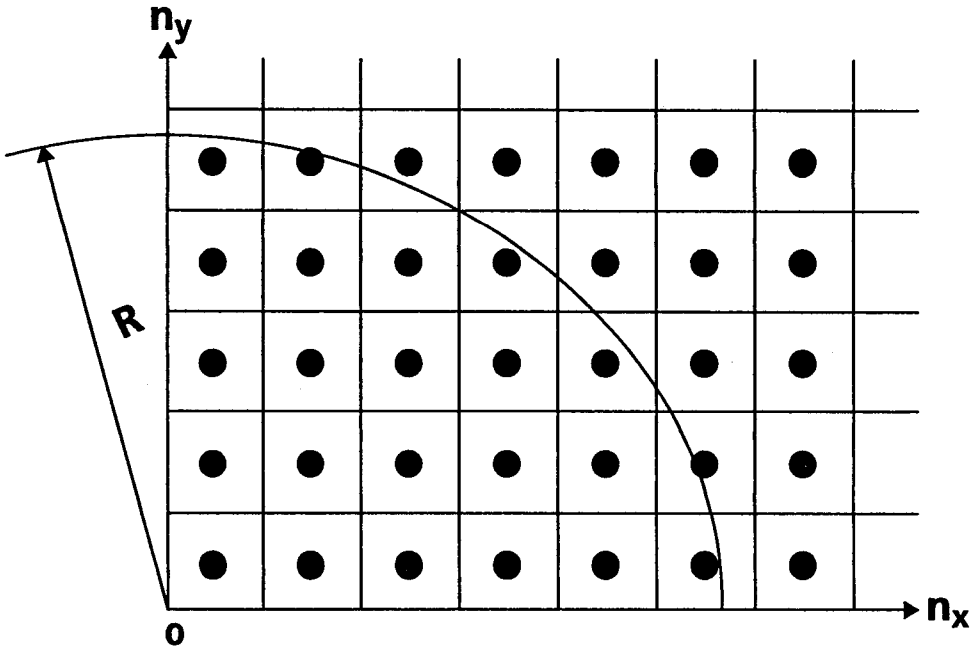
olacaktır. Buradan

$$\left(n_x^2 + n_y^2\right) = \frac{L^2}{\pi^2\hbar^2} 2mE_n$$

bulunur. Parçacığın girilebilir kuantum durumlarının sayısı, yarıçapı,

$$R = \sqrt{n_x^2 + n_y^2}$$
$$= \frac{L}{\pi\hbar}\sqrt{2mE_n}$$

olan çember içinde kalan hücre sayılarının toplamı kadar olacaktır. Şekil 2.5. Ancak kuantum fiziğinde n_x ve n_y nin pozitif değerleri bu çemberin yalnızca 1/4 kesiminde bulunabilir. Buna göre, enerjileri En den küçük olan girilebilir kuantum durumların sayısı,



Şekil 2.5. n_x, n_y uzayında girilebilir kuantum durumları sayısı.

$$\Omega(E_n) = (1/4)\pi R^2$$
$$= \frac{L^2}{2\pi\hbar^2} mE_n \qquad (2.25)$$

olacaktır. Parçacığın durum yoğunluğu ise (2.23) eşitliğinde verilen tanıma göre,

$$D(E_n) = mL^2/2\pi\hbar^2 \qquad (2.26)$$

dir.

Örnek olarak yine bir azot molekülünü ele alalım. Oda sıcaklığında enerjisi 10^{-21} J olan bu azot molekülünün oluşturduğu iki boyutlu hareketine karşı gelen girilebilir kuantum durumlarının sayısı,

$$\Omega(E_n) \cong 7.2 \times 10^{16}$$

olacaktır.

2.4c. Üç Boyutlu Uzayda Hareket Eden Bir Parçacığın Kuantum Durumları

Şimdi kenar uzunluğu L olan küp biçimindeki bir kutu içinde bir parçacığın hareketini ele alalım. (2.9) bağıntısına göre,

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right) \tag{2.27}$$

dir. Parçacığın girilebilir kuantum durumlarının sayısı, (n_x, n_y, n_z) uzayında yarıçapı,

$$R = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} = \frac{L}{\pi\hbar}\sqrt{2mE_n}$$

olan bir küre içinde kalan hücre sayısı kadar olacaktır. Ancak , n_x, n_y , n_z pozitif sayılar olduğu için R yarıçaplı kürenin yalnızca 1/8 kesimi bu koşulu sağlar. Buna göre,

$$\Omega(E_n) = \frac{1}{8}\,\frac{4\pi}{3}R^3 = \frac{V}{6\pi^2}\left(2mE_n/\hbar^2\right)^{3/2} \tag{2.28}$$

bulunur. Ya da üç boyutlu hareket oluşturan bu parçacığın durum yoğunluğu,

$$D(E_n) = \frac{V}{4\pi^2}\left(2m/\hbar^2\right)^{3/2} E_n^{1/2} \tag{2.29}$$

dir. Burada $V = L^3$ dür.

Yine oda sıcaklığında enerjisi 10^{-21} J olan bir azot molekülünün üç boyutlu hareketine karşı gelen girilebilir kuantum durumlarının sayısı (2.29) bağıntısından,

$$\Omega(E_n) \cong 1.5 \times 10^{58}$$

bulunur. Yani kenar uzunluğu 10^{-2} m olan bir küp içinde, enerjisi 10^{-21} J olan bir parçacığın çok sayıda girilebilir kuantum durumları vardır.

Yukarıdaki incelemelerde örnek seçilen parçacığın çekirdek spin kuantum sayısını gözönüne almadık. Başka bir değişle bu incelemelerde çekirdek spinini sıfır aldık. Eğer incelenen parçacığın sıfırdan farklı i gibi bir çekirdek spini varsa yukarıdaki girilebilir durum sayısı $g_n = 2i + 1$ kez artacaktır. Buna göre (2.28) bağıntısı,

$$\Omega(E_n) = \frac{g_n V}{6\pi^2}\left(2mE_n/\hbar^2\right)^{3/2} \tag{2.30}$$

biçimine girer.

2.4d Klasik Fizik Yasalarına Göre Bir Parçacığın Girilebilir Durumları

Şimdi (2.13) bağıntısı ile tanımlanana girilebilir durumların sayısını, kütlesi m olan bir parçacığın üç boyutlu hareketi için hesaplamaya çalışalım. Parçacık üç boyutlu hareket oluşturduğu için serbestlik derecesi f=3 dür.

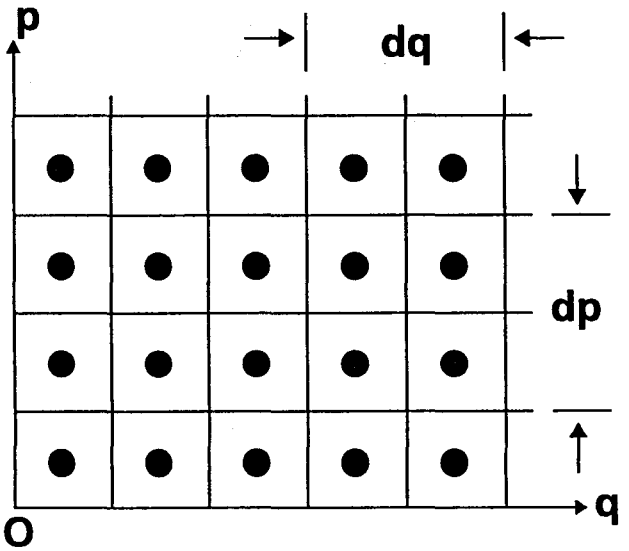
Buna göre (2.13) bağıntısı,

$$\Omega_k(E) = \frac{1}{h^3}\int d\Gamma \tag{2.31}$$

olarak yazılır. Burada $d\Gamma$ evre uzayındaki hacim elemanı olarak tanımlanmıştı. O halde Şekil 2.6 dan da görüldüğü gibi

$$d\Gamma = dpdq \tag{2.32}$$

olacaktır.



Şekil 2.6. Bir parçacığı evre uzayındaki girilebilir durumları

Oysa (x, y, z) kartezyen koordinat sisteminde,

$$dq = dxdydz$$

ve

$$dP = dP_x dP_y dP_z$$

dir. Buna göre,

$$\int d\Gamma = \int\int\int dxdydz \int\int\int dP_x dP_y dP_z \qquad (2.33)$$

Burada birinci integral, parçacığın içinde bulunduğu hacimdir. Yani,

$$\int\int\int d_x d_y d_z = V \qquad (2.34)$$

yazılabilir. İkinci integral ise yalnızca parçacağın momentum koordinatına bağlıdır. Öte yandan momentum bileşenleri p_x, p_y, p_z olan m kütleli bu parçacığın, klasik fizik yasalarınca tanımlanan enerjisi,

$$E = \frac{1}{2m}\left(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2\right)$$

dir. O halde, (2.23) bağıntısındaki ikinci integral (p_x, p_y, p_z) uzayında yarıçapı,

$$R = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$$

$$= \sqrt{2mE}$$

olan küre içindeki hücrelerin toplamıdır. Yani,

$$\int\int\int dp_x dp_y dp_z = \frac{4}{3}\pi\left(2mE\right)^{3/2} \qquad (2.35)$$

olacaktır. O halde (2.34) ve (2.35) bağıntıları (2.33) bağıntısında kullanılırsa,

$$\int d\Gamma = \frac{4}{3}\pi V\left(2mE\right)^{3/2} \qquad (2.36)$$

bulunur.

Yeniden (2.31) bağıntısına dönersek, üç boyutlu hareket yapan bir parçacığın enerjileri E den küçük olan girilebilir durumlarının sayısı,

$$\Omega_k\left(E\right) = \frac{4}{3}\pi V\left(2mE/h^2\right)^{3/2} \qquad (2.37a)$$

olacağı görülür. Bu bağıntıda $\hbar = h/2\pi$ alınırsa, bulunan $\Omega_k(E)$ değeri, kuantum mekanik yasalarınca bulunan (2.28) bağıntısı ile aynı olduğu görülür.

Eğer V hacmindeki küp içinde N tane zayıf etkileşmeli parçacık varsa sistemin serbestlik derecesi f = 3N olacaktır. Buna göre (2.13) bağıntısı,

$$\Omega_k(E) = \frac{1}{N!}\,\frac{1}{h^{3N}}\int d\Gamma$$

olur. Burada,

$$d\Gamma = dp_1 dq_1 dp_2 dq_2 \ldots\ldots dp_N dp_N$$

yazılır. Buna göre, (2.34) bağıntısı,

$$\int\int\int (d_x d_y d_z)_1 \ldots\ldots (d_x d_y d_z)_N = V^N$$

sonucuna ulaşır. Ayrıca momentum uzayındaki hacim elemanı ise, yarıçapı

$$R = \sqrt{2mE}$$

olan 3N boyutlu bir kürenin içinde kalan hücrelerin toplam sayısı kadar olacaktır. Oysa 3N boyutlu bir kürenin hacmi,

$$\frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)} R^{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)} (2mE)^{3N/2}$$

olduğu için klasik girilebilir durumların sayısı,

$$\Omega_k(E) = \frac{1}{N!}\,\frac{V^N}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)} (2\pi mE/h^2)^{3N/2} \qquad (2.37b)$$

bulunur.

Bu bağıntının paydasındaki nicelik gama fonksiyonudur. Eğer N = 1 seçilirse, Çizelge EK 2.3 den,

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}+1\right) = \frac{3}{4}\pi^{1/2}$$

olur. Bu değer yukarıda kullanılırsa, elde edilen bağıntı (2.37a) bağıntısına indirgenmiş olur.

Yukarıdaki dört Alt Kesim de yapılan incelemeler, bir tek parçacığın enerjisi E den küçük olan girilebilir durumların sayısının nasıl saptanacağını gösteren örneklerdir. Örneğin Kesim 2.4c de, hacmi V olan bir kap içindeki bir parçacığın enerjileri E den küçük olan girilebilir kuantum durumlarının sayısını, kuantum mekanik yasalarına göre inceledik ve (2.28) bağıntısına ulaştık. Oysa Kesim 2.4d de aynı sorun bu kez klasik fizik yasaları kullanılarak çözümlendi ve (2.28) ile aynı olan (2.37a) bağıntısına ulaşıldı.

O halde, bir makroskopik sistemde girilebilir durumların saptanması için, ya (2.12) bağıntısıyla verilen kuantum, ya da (2.13) bağıntısıyla verilen Klasik tanım kullanılabilir. Ancak bundan sonraki Bölüm ya da Kesimlerde girilebilir durumların saptanması işlemiyle karşılaşıldığı zaman, genellikle, (2.12) bağıntısıyla verilen kuantum tanımı uygulanacaktır.

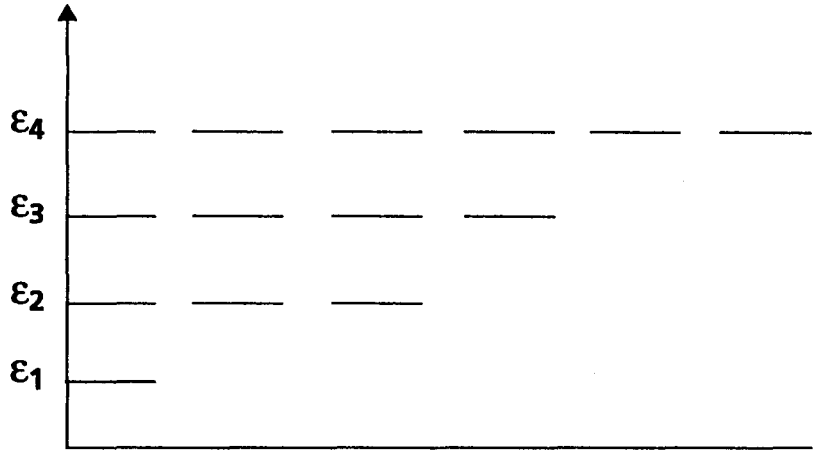
2.5. Mikroskopik Durumların Sayısı (İstatistiksel Ağırlık)

İstatistik fiziğin inceleme alanına giren ve denge durumunda olan makroskopik sistemlerin temel özelliği, sistemi oluşturan parçacıkların enerji durumlarında en olası gelişigüzel bir dağıtım göstermesidir. O halde herşeyden önce çözümlenmesi gereken sorun, parçacıkların enerji durumlarına hangi koşullarda ve nasıl dağılacaklarıdır.

Daha önce de söylediğimiz gibi, herhangi bir parçacıklar sisteminin en olası gelişigüzel dağılım, o sistemin makroskopik durumunu belirler ve bir makroskopik durum çok sayıda mikroskopik durumdan oluşur.

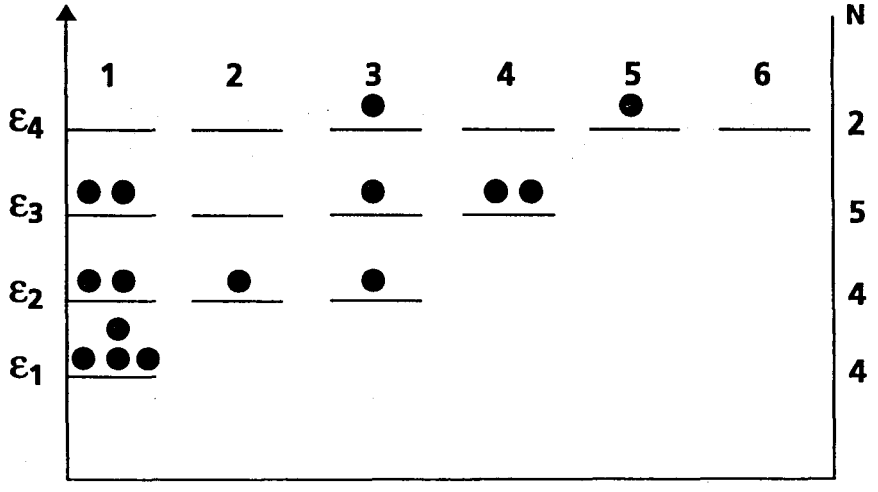
Tanım olarak bir sistemin herhangi bir makroskopik durumuna karşı gelen eşit olasılıklı mikroskopik durumlarının sayısına bu makroskopik durumun **istatistiksel ağırlığı** denir.

Şimdi, çoğu kez termodinamik olasılık da denilen, istatistik ağırlığı ortaya koyarken gözönünde bulundurulacak temel ilkeleri ele alalım. Bunun için Şekil 2.7 de görüldüğü gibi ε_1, ε_2, ε_3 ve ε_4 ile gösterilen dört enerji düzeyi ele alalım. Her enerji düzeyindeki enerji durumları yatay çizgilerle gösterilmiştir. Örneğin taban enerji düzeyini gösteren ε_1 enerji düzeyi tek katlı, ε_2 enerji düzeyi üç katlı; ε_3 enerji düzeyi dört katlı ve ε_4 enerji düzeyi de altı katlı çakışıktır. Başka bir deyişle ε_1 enerji düzeyinde bir, ε_2 enerji düzeyinde üç, ε_3 enerji düzeyinde dört ve ε_4 enerji düzeyinde de altı enerji durumu vardır.



Şekil 2.7. Bir parçacığın yerleşebileceği enerji düzeyleri

Diyelim ki bu enerji düzeylerine toplam N tane özdeş parçacıktan yalnızca 15 tanesini yerleştirmeye çalışalım.Kuşkusuz, parçacıkların ayırdedilebilir ya da ayırdedilemez özelliğine bakılmaksızın 15 parçacığın bu enerji düzeylerine yollanmasının birçok yolu vardır. Bu yollardan bir tanesi Şekil 2.8 de görülmektedir. Burada yapılan şey, N tane parçacıktan gelişigüzel 15 tane alınmış ve enerji durumlarına yollanmıştır. O halde, sistemin makroskopik durumu, her enerji düzeyine yollanan parçacık sayılarının bir takımı olarak belirlenir. Yani, $\{N_1 = 4, N_2 = 4, N_3 = 5, N_4 = 2,\}$ bu sistemin bir makroskopik durumudur ve ε_1 **enerji düzeyinde dört,** ε_2 **enerji düzeyinde dört,** ε_3 **enerji düzeyinde beş ve** ε_4 **enerji düzeyinde iki parçacık var** diye söylenir.



Şekil 2.8. Ayırdedilemeyen On beş parçacığın Şekil 2.7 deki enerji düzeylerine yerleşmesi.

Şekil 2.8 de olduğu gibi birbirinden ayırdedilmeyen parçacıklar sisteminde, bu makroskopik duruma karşı gelen mikroskopik durumlar:

ε_1 enerji düzeyinde ; dört parçacık vardır,

ε_2 enerji düzeyinde; 1 durumunda iki, 2 ve 3 durumlarında birer parçacık vardır,

ε_3 enerji düzeyinde; 1 durumunda iki, 3 durumunda bir, 4 durumunda iki parçacık var, 2 durumu boştur.

ε_4 enerji düzeyinde; 3 ve 5 durumlarında birer parçacık var, 1, 2, 4 ve 6 durumları boştur.

diyerek belirlenir. Bu mikroskopik durumları sembolik olarak sırasıyla,

$$\{1(\bullet\bullet\bullet\bullet)\}$$

$$\{1(\bullet\bullet)2(\bullet)3(\bullet)\}$$

$$\{1(\bullet\bullet)2(\ )3(\bullet)4(\bullet\bullet)\}$$

$$\{1(\ )2(\ )3(\bullet)4(\ )5(\bullet)6(\ )\}$$

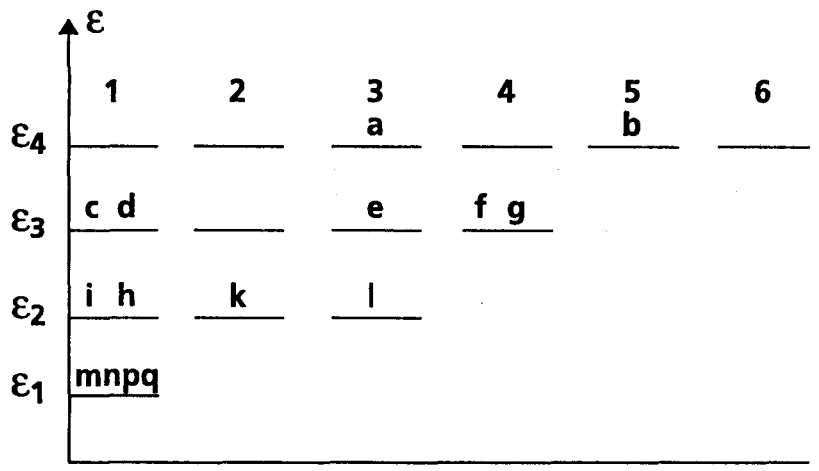
biçiminde göstereceğiz.

Eğer ε_4 enerji düzeyine yollanan iki parçacık 3 ve 5 durumlarına değilde 1 ve 4 durumlarına yerleşmiş olsaydı ne olurdu? Bu mikroskopik durum sembolik olarak.

$$\{1(\bullet)2(\ )3(\ )4(\bullet)5(\ )6(\ )\}$$

biçiminde gösterilir ve yeni bir mikroskopik durum gibi görülür. Ancak ε_4 enerji düzeyine yollanan parçacık sayısı yine iki olduğu için makroskopik durum değişmeyecektir. Bu olgu öteki enerji düzeyleri için de geçerlidir. O halde, makroskopik durum, çok sayıda mikroskopik durumdan oluşabilir.

Eğer parçacıklar birbirinden ayırdedilebilir ise, mikroskopik durumların saptanması için enerji durumlarına yollanan parçacık sayısının belirlenmesine ek olarak hangi parçacığın hangi enerji durumuna yollandığı da belirlenmelidir. Bunu gerçekleştirmenin bir yolu, enerji durumlarını 1, 2, 3.... ., gibi sayılarla isimlendirmeye benzer biçimde parçacıkları da a, b, c, ..., gibi harflerle isimlendirmek olacaktır. Buna göre 15 tane özdeş ancak birbirinden ayırdedilebilir parçacığın Şekil 2.7 deki enerji durumlarına yerleştirilebilmesinin bir yolu Şekil 2.9 da görülmektedir.



Şekil 2.9. On beş tane bir birinden ayırdedilen parçacığın şekil 2.7 deki enerji durumlarına yerleştirilmesinin bir yolu

Buna göre sistemin mikroskopik durumları, ε_4 enerji düzeyinde; 3 enerji durumunda a, 5 enerji durumunda b parçacığı vardır. 1, 2, 3 ve 6 enerji durumları boştur gibi belirlenir.

Birbirinden ayırdedilebilen parçacıkların mikroskopik durumları sembolik olarak,

$$\{1(m,n,p,q)\} \tag{2.38a}$$

$$\{1(i,h)2(k)3(l)\} \tag{2.38b}$$

$$\{1(c,d)2(\ )3(e)4(f,g)\} \tag{2.38c}$$

$$\{1(\ )2(\ )3(a)4(\ )5(b)6(\ )\} \tag{2.38d}$$

biçiminde belirlenir.

Bu gösterimi kullanarak birbirinden ayırdedilebilen parçacıkların mikroskopik durumlarının belirlenmesinde ortaya çıkan bazı özellikleri inceleyelim.

i) *Aynı enerji düzeyindeki parçacıkların enerji durumları arasında yerdeğiştirmeleri yeni mikroskopik durum oluşturur.*

(2.38d) de a ve b parçacıkları yerdeğiştirirse,

$$\{1(\ )2(\ )3(b)4(\ )5(a)6(\ )\} \tag{2.38e}$$

gibi bir mikroskopik durum elde edilir.

ii) ***iki ayrı enerji düzeyindeki parçacıklar yerdeğiştirdiğinde yeni bir mikroskopik durum oluşur.***

Örneğin (2.38a) daki m parçacığı (2.38b) deki i ile yerdeğiştirirse,

$$\{1(i,n,p,q)\} \tag{2.38f}$$

$$\{1(m,h)2(k)3(l)\} \tag{2.38g}$$

gibi yeni mikroskopik durumlar oluşur. Ancak (2.38e), (2.38f) ve (2.38g) bağıntıları ile verilen mikroskopik durumlardaki parçacık sayısı sırasıyla (2.38d), (2.38a) ve (2.38b) mikroskopik durumlarındaki parçacık sayılarına eşit olduğu için bunlara karşı gelen makroskopik durumlar değişmez, tıpkı birbirinden ayırdedilemeyen parçacıklarda olduğu gibi.

iii) ***Bir enerji durumuna yollanan parçacıkların sırası değişirse, yeni bir mikroskopik durum oluşmaz.***

Örneğin (2.38a) da olduğu gibi ε_1 enerji düzeyindeki bir tek enerji durumuna, m, n, p, q sırasıyla yollanan parçacıklar, bu duruma n, m, p, q sırasıyla yollandığında,

$$\{1(n,m,p,q)\}$$

biçiminde yazılabilen gösterim yenibir mikroskopik durum gibi düşünülmez.

iv) ***Çok sayıda parçacıktan oluşan bir sistemde, mikroskopik durumlar oluşturulurken toplam enerji ile toplam parçacık sayısı değişmez.***

Sistemin toplam enerjisi E, toplam parçacık sayısı N ve i. enerji durumunun enerjisi ε_i parçacık sayısı N_i ise ,

$$E = \sum_i \varepsilon_i \tag{2.39a}$$

$$N = \sum_i N_i \tag{2.39b}$$

dir.

Bu incelemeden sonra, bir mikroskopik sistemi oluşturan parçacıkları üç ayrı grupta toplayabiliriz.

1)Maxwell-Boltzmann Parçacıkları.

Bu tür parçacıklar bibirinden ayırdedilebilirdir ve herhangi bir enerji düzeyine ya da durumuna yollanan parçacık sayısında, (2.39a-b) koşullarına uyulduğu sürece, bir kısıtlama yoktur.

2)Bose-Einstein Parçacıkları.

Bu tür parçacıklar, birbirinden ayırdedilemeyen parçacıklardır. Maxwell-Boltzmanın parçacıklarından olduğu gibi herhangi bir enerji düzeyine ya da durumuna yollanan parçacık sayısında, (2.39a-b) koşullarına uyulduğu sürece, bir kısıtlama yoktur.

Bu parçacıkların dalga fonksiyonları simetriktir ve spin kantum sayıları, 1, 2, 3.... gibi tam sayılar biçimindedir. Bu tür parçacıklar **bozon** olarak bilinirler. α **parçacığı** (spin 0), **foton** (spin1), **döteron** (spin1) ve π **mezon** (spin 0) gibi parçacıklar bozonları oluştururlar.

3)Fermi-Dirac Parçacıkları.

Fermiyon adı verilen bu parçacıklar da bozonlar gibi birbirinden ayırdedilemezler. Ancak bozonların aksine, bir tek enerji durumuna birden fazla fermiyon yollanamaz. Bu, çok iyi bilinen Pauli dışarlama ilkesidir ve buna bağlı olarak (2.39b) koşulu gerçekleşirken,

$$N_i = 0,1 \qquad (2.39c)$$

koşulu da gözönünde tutulur.

Fermiyonlar, antisimetrik dalga fonksiyonlarına sahiptirler ve spinleri 1/2 , 3/2, 5/2, ..., gibi yarı;tam sayı biçimindedirler. Spinleri 1/2 olan **elektron, proton, pozitron** ve **nötron** gibi parçacıklar fermiyonları oluştururlar.

Şimdi, bu ayrı parçacık gruplarının herbiri için toplam girilebilir durum sayısını veren bağıntıyı yani istatistiksel ağırlığı oluşturmaya çalışalım.

2.5a. Maxwell-Boltzmann Parçacıklarında İstatistiksel Ağırlık

Şimdi, enerji düzeyleri $\varepsilon_1, \varepsilon_2, ..., \varepsilon_i$ ile gösterilen toplam N tane özdeş ve birbirinden ayırdedilebilen parçacıktan oluşan bir sistem ele alalım. Bulmak istediğimiz toplam girilebilir durum sayısı Ω_N gerçekte N tane parçacığın, yukarıdaki enerji düzeylerine en olası biçimde nasıl dağılacağını veren bir bağıntıdır.

(2.39b) koşulu sağlanmak üzere, enerji düzeylerine yollanan parçacık sayısında bir kısıtlama olmadığı için, toplam N tane parçacıktan,

N_1 tanesinin ε_1 enerji düzeyine,

N_2 tanesinin ε_2 enerji düzeyine,

N_i tanesinin ε_i enerji düzeyine,

yerleşmesinin,

$$\frac{N!}{N!N_2!.N_i!} = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \tag{2.40}$$

tane değişik yolu vardır.

Ayrıca her enerji düzeyindeki çakışma sayılarını sırayla, g_1, g_2,....., g_i,..... ile gösterelim. Yukarıdaki (i) özelliğine göre, ε_1 enerji düzeyindeki g_1 tane enerji durumuna bir parçacık yollamanın yolu g_1, iki parçacık yollamanın yolu g_1' ve N_1 tane parçacık yollamanın yolu da $g_1^{N_1}$ dir. Böylece, (2.39a) koşulu sağlanmak üzere tüm enerji durumlarına N tane parçacığın yerleşmesinin farklı yolu,

$$\omega = \prod_i g_i^{N_i} \tag{2.41}$$

olacaktır. Sonuç olarak N tane özdeş ve birbirinden ayırdedilebilen parçacığın ε_1, ε_2, ... ε_i,.... enerji düzeylerine dağılmasından elde edilen k. makroskopik durumun istatistiksel ağırlığı ya da mikroskopik durumların sayısı (2.40) ile (2.41) bağıntılarının çarpımı olacaktır.

$$\Omega_k = N_i! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \tag{2.42}$$

O halde toplam istatistiksel ağırlık, (2.42) nin tüm k ler üzerinden toplamından bulunur.

$$\Omega = \sum_k \Omega_k \tag{2.43}$$

2.5b. Bose-Einstein Parçacıklarından İstatistiksel Ağırlık

Şimdi de N tane birbirinden ayırdedilemeyen parçacığın, ε_1, ε_2, ... ε_i, ... gibi enerji düzeylerine nasıl yollanacağına bakalım. İşi basitleştirmek için g_i-katlı çakışık olan ε_i enerji düzeyine N_i tane ayırdedilemeyen parçacık yerleştirelim. g_i enerji

durumlarını 1, 2, 3,... sayıları ve ayırdedilemez olmalarına karşın parçacıkları da a, b, c, ... harfleri ile gösterelim.

Her kezinde bir sayıl ile başlamak üzere 1, 2, 3, ... sayıları ile a, b, c, ... harfleri arasında oluşturulan sıralamadan herbiri, parçacıkların enerji durumlarına yerleşmesini belirler. O halde, sıralamaların başlayacağı yol sayısı, enerji durumları sayısı, başka bir değişle çakışma sayısı kadar olacaktır. O halde toplam $(g_i + N_i)$ tane sayı ve harften oluşan bir dizi de bir sayı ile başlandığında geriye $(g_i + N_i - 1)$ tane sayı ve harf kalacağı için, yukarıda sözüedilen sıralamaların toplam sayısı,

$$g_i\left[\left(g_i + N_i - 1\right)!\right] \tag{2.44}$$

olacaktır. Bu sıralamada,

$$\{1(a,b)2(c)3(\ )\}$$

ve

$$\{3(\ )1(a,b)2(c)\}$$

biçiminde oluşan sıralamalar birbirine özdeştir. Burada aynı enerji durumlarına aynı parçacıklar yollanmış ancak enerji durumlarının yeri değiştirilmiştir. Böylece enerji durumlarının yerdeğiştirmesi ile oluşan sıralama fazlalığından kurtulmak için (2.44) bağıntısı $(g_i)!$ e bölünmelidir. Öte yandan parçacıklar ayırdedilemez olduğu için,

$$\{1(a,b)2(c)3(\ )\}$$

gibi sıralama ile,

$$\{1(a,c)2(b)3(\ )\}$$

gibi sıralama da birbirine özdeştir. Bu iki sıralama, parçacıkların enerji durumlarında yerdeğiştirmesi ile elde edilmiştir. O halde N_i tane parçacığın enerji durumlarında yerdeğiştirmesinden oluşan fazlılığı yok etmek için de (2.44) bağıntısı $N_i!$ e bölünmelidir. Böylece toplam N tane birbirinden ayırdedilemeyen parçacığın, g_i tane enerji durumu olan herhangi bir ε_i enerji düzeyine yollanmasının farklı yolu,

$$\begin{aligned}\Omega &= \frac{g_i\left[\left(g_i + N_i - 1\right)!\right]}{g_i! N_i!} \\ &= \frac{\left(g_i + N_i - 1\right)!}{N_i!\left(g_i - 1\right)!}\end{aligned} \tag{2.45}$$

olacaktır.

O halde toplam N tane parçacığın, herbirinde g_i tane enerji durumu olan ε_1, ε_2,...., ε_i,.... enerji düzeylerine yollanmasından elde edilen k. makroskopik durumun istatistiksel ağırlığı,

$$\Omega_k = \prod_i \Omega_i = \prod_i \frac{(g_i + N_i - 1)!}{N_i (g_i - 1)!} \tag{2,46}$$

olacaktır. O halde toplam istatistiksel ağırlık,

$$\Omega = \sum_k \Omega_k$$

bağıntısından bulunur.

2.5c. Fermi-Dirac Parçacıklarında İstatistiksel Ağırlık

Fermiyonların temel özelliği, her enerji durumuna, birden fazla parçacığın yollanamayacağı idi. O halde herşeyden önce her enerji düzeyindeki enerji durumu sayısı, o enerji düzeyine yollancak parçacık sayısından daha fazla olmalıdır. Yani

$$g_i \geq N_i$$

sağlanması gereken koşul olmalıdır.

g_i tane enerji durumu olan ε_1 enerji düzeyine N_i tane fermiyonu tek tek yerleştirdiğimizde, ilk fermiyona g_i tane, ikinci fermiyona $(g_i - 1)$ tane, üçüncü fermiyona $(g_i - 2)$,...., tane yer olacaktır. O halde Ni tane fermiyonun yerleşme biçimi,

$$g_i (g_i - 1)(g_i - 2)....(g_i - N_i + 1) = \frac{g_i!}{(g_i - N_i)!}$$

olmalıdır.

Ancak parçacıklar birbirinden ayırdedilemez oldukları için bu sayı $N_i!$ e bölünmelidir. Böylece N_i tane fermiyonun gi tane enerji durumuna yerleşmesi,

$$\Omega_i = \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}$$

tane ayrı yoldan olacaktır. Sonuç olarak, toplam N tane fermiyon için k. makroskopik durumun istatistiksel ağırlığı,

$$\Omega_k = \prod_i \Omega_i = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \tag{2.47}$$

dir. Ya da, toplam istatistiksel ağırlık,

$$\Omega = \sum_k \Omega_k$$

olacaktır.

2.6. Makroskopik Sistemlerde Basit Etkileşmeler

Enerjisi E_1, parçacık sayısı N_1 ve hacmi V_1 olan bir A_1 sistemiyle enerjisi E_2, parçacık sayısı N_2 ve hacmi V_2 olan başka bir A_2 sisteminin oluşturduğu birleşik bir A sistemi gözönüne alalım. Birleşik A sisteminin enerjisi E, parçacık sayısı N ve hacmi V olsun. Bu sistem yalıtık ve kapalı olduğu için her an,

$$E_1 + E_2 = E \tag{2.48a}$$

$$N_1 + N_2 = N \tag{2.48b}$$

$$V_1 + V_2 = V \tag{2.48c}$$

olacaktır.

A_1 sisteminin girilebilir durumlarının sayısı $\Omega_1 (E_1, N_1, V_1)$ ve A_2 ninki de $\Omega_2 (E_2, N_2, V_2)$ olsun. Birleşik A sisteminin Ω (E, N, V) girilebilir durumları, A_1 ve A_2 nin girilebilir durumlarının birleştirilmesiyle oluşturulabilir. Buna göre birleşik A sisteminin enerjisi E, parçacık sayısı N ve hacmi V iken girilebilir durumlarının sayısı,

$$\Omega(E,N,V) = \Omega_1(E_1 N_1 V_1)\Omega_2(E_2 N_2 V_2) \tag{2.49}$$

yazılır. O halde, birleşik A sisteminin toplam girilebilir durumlarının sayısı,

$$\Omega_T(E,N,V) = \sum_{E_1, N_1, V_1} \Omega_1(E_1, N_1, V_1)\Omega_2(E_2, N_2, V_2) \tag{2.50}$$

olmalıdır.

Bir an için A_1 ve A_2 nin enerji, parçacık sayısı ve hacimlerinde, sırasıyla, dE_1, dN_1, dV_1 ve dE_2, dN_2, dV_2 gibi değişimlerin olduğunu varsayalım. A sistemi yalıtık ve kapalı olduğu için yukarıdaki değişimler, ancak ve ancak A_1 ve A_2 arasındaki etkileşmelerden kaynaklanmış olmalıdır. Buna göre birleşik A sisteminin girilebilir durumlarındaki değişim, (2.49) bağıntısından,

$$d\Omega = \Omega_1 \left\{ \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} dE_2 + \frac{\partial \Omega_2}{\partial N_2} dN_2 + \frac{\partial \Omega_2}{\partial V_2} dV_2 \right\} + \Omega_2 \left\{ \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial \Omega_1}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial \Omega_1}{\partial V_1} dV_1 \right\} \tag{2.51}$$

olacaktır.

Ancak, birleşik A sistemi yalıtık ve kapalı bir sistem olduğu için $dE = 0$, $dN = 0$, $dV = 0$ dır. O halde A sistemini oluşturan A_1 ve A_2 sistemleri arasındaki etkileşme demek, aralarında enerji ve parçacık paylaşımını gerçekleştirmek ve hacimlerini birbirine göre ayarlamak için belli bir süreç içine girmeleri, demektir. Başka bir deyişle, başlangıçta farklı enerji, parçacık sayısı ve hacimde hazırlanmış A_1 ve A_2 gibi iki sistem, birleşik bir A sistemi oluşturmak için biraraya getirildiği zaman, A_1 ve A_2 arasında enerji ve parçacık paylaşımı ile hacim ayarlaması olacak şekilde bir etkileşme doğar.

Etkileşme sonunda, (2.51) bağıntısını sıfır yapan duruma, sistemin denge durumu denir. Gerçekte, (2.48a-2.48c) bağıntılarına göre $dE_1 = -dE_2$, $dN_1 = -dN_2$ ve $dV_1 = -dV_2$ dir. Bu değerler (2.51) de kullanılırsa,

$$\left[\Omega_2 \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} - \Omega_1 \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right] dE_1 + \left[\Omega_2 \frac{\partial \Omega_1}{\partial N_1} - \Omega_1 \frac{\partial \Omega_2}{\partial N_2} \right] dN_1 + \left[\Omega_2 \frac{\partial \Omega_1}{\partial V_1} - \Omega_1 \frac{\partial \Omega_2}{\partial V_2} \right] dV_1 = 0$$

bulunur. Bu bağıntının gerçekleşmesi için, ayrı ayrı olarak,

$$\Omega_2 \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} - \Omega_1 \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} = 0$$

$$\Omega_2 \frac{\partial \Omega_1}{\partial N_1} - \Omega_1 \frac{\partial \Omega_2}{\partial N_2} = 0$$

$$\Omega_2 \frac{\partial \Omega_1}{\partial V_1} - \Omega_1 \frac{\partial \Omega_2}{\partial V_2} = 0$$

olmalıdır. Bu üç bağıntının her iki yanını Ω_1 Ω_2 çarpımı ile bölersek,

$$\frac{1}{\Omega_1} \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} - \frac{1}{\Omega_2} \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} = 0 \qquad (2.52a)$$

$$\frac{1}{\Omega_1} \frac{\partial \Omega_1}{\partial N_1} - \frac{1}{\Omega_2} \frac{\partial \Omega_2}{\partial N_2} = 0 \qquad (2.52b)$$

$$\frac{1}{\Omega_1} \frac{\partial \Omega_1}{\partial V_1} - \frac{1}{\Omega_2} \frac{\partial \Omega_2}{\partial V_2} = 0 \qquad (2.52c)$$

bulunar. Ya da,

$$\left[\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1}\right]_{N_1,V_1} = \left[\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2}\right]_{N_2,V_2} \qquad (2.53a)$$

$$\left[\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial N_1}\right]_{E_1,V_1} = \left[\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N_2}\right]_{E_2,V_2} \qquad (2.53b)$$

$$\left[\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial V_1}\right]_{E_1,N_1} = \left[\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V_2}\right]_{E_2,N_2} \qquad (2.53c)$$

dir.

Yukarıda bulunan (2.52a-2.52c) ya da (2.53a-2.53c) bağıntılarının herbiri, A_1 ve A_2 gibi iki sistem arasındaki etkileşmenin türünü ve bu etkileşme sonunda ulaşılan denge durumunu kontrol eder. Örneğin A_1 ve A_2 sistemi arasında parçacık sayısı ile hacim değişmez kalmak üzere bir etkileşme gerçekleşiyorsa, bu etkileşme enerji paylaşımıbiçimindedir. Bu tür etkileşmeye **ısıl etkileşme** denir ve (2.52a) ya da (2.53a) koşulu sağlandığı zamanda A_1 ve A_2 sistemi arasında **ısıl denge** kurulmuştur denir.

Isıl etkileşme içinde olan iki sistem arasındaki değişim temelde enerji paylaşımıdır. O halde toplam enerji sistemler arasında o şekilde paylaşılır ki, A_1 in enerjisindeki ortalama değişim $\overline{\Delta E}_1$ ile A_2 nin enerjisindeki ortalama değişim $\overline{\Delta E}_2$ arasında,

$$\overline{\Delta E}_1 + \overline{\Delta E}_2 = 0 \qquad (2.54a)$$

bağıntısı vardır.

Isıl etkileşme içinde olan iki sistemden birinden ötekine aktarılan enerjiye ısı denir. Başka bir değişle, A_2 sistemi ile ısıl etkileşme içinde olan A_1 sisteminin enerjisindeki ortalama değişim $\overline{\Delta E}_1$, bu sistemin soğurduğu ısıdır ve $\overline{\Delta E}_1 = Q_1$ dir. Öte yandan $\overline{\Delta E}_2 = Q_2$ ile gösterilirse,

$$Q_1 + Q_2 = 0 \qquad (2.54b)$$

olur. Yani, ısıl etkileşmede bir sistemin saldığı ısı öteki tarafından soğurulur.

Öte yandan A_1 ve A_2 sistemleri arasında yalnızca hacimlerini ayarlayacak biçimde bir etkileşme varsa buna **mekanik etkileşme** denir. Mekanik etkileşmede sistemler hacimlerini o şekilde ayarlarki sonunda (2.52c) ya da (2.53c) koşulu sağlandığı durum, A_1 ve A_2 nin oluşturduğu birleşik A sisteminin mekanik denge durumudur.

Mekanik etkileşmede, sistemler arasında enerji ve parçacık paylaşımı olmadığı için, hacimlerini birbirine göre ayarlamaları, birinin öteki üzerinde bir iş yapması ile sağlanır. Yani A_1 sisteminin V_1 hacmindeki dV_1 kadarlık bir değişime karşılık enerjisinde $\overline{\Delta E}_1$ kadar ortalama bir değişim varsa, A_1 sistemi üzerine yapılan makroskopik iş $W_1 = \overline{\Delta E}_1$ dir. Aynı şekilde A_2 sisteminin enerjisindeki $\overline{\Delta E}_2$ gibi ortalama değişim $W_2 = \overline{\Delta E}_2$ gibi bir makroskopik işe karşı gelir.

A_1 ve A_2'nin oluşturduğu birleşik sistem yalıtık ve kapalı olduğu için, $\overline{\Delta E}_1 + \overline{\Delta E}_2 = 0$ dır ve buradan da,

$$W_1 + W_2 = 0 \qquad (2.55)$$

olmalıdır. Yani mekanik etkileşmede A_1 sistemi üzerine yapılan iş, A_2 sistemi tarafından yapılan işe eşittir.

Birçok makroskopik sistemde aynı anda hem ısıl ve hem de mekanik etkileşme birden gerçekleşebilir. Bu durumda birleşik sistemin denge durumuna ulaşmasını, (2.52a) ve (2.52c) bağıntıları birlikte kontrol ederler. **Genel etkileşme** adı verilen

bu tür etkileşme sürecinde A_1 sisteminin enerjisindeki $d\bar{E}_1$ kadarlık bir değişim ona aktarılan dQ_1 kadarlık ısıyla onun üzerine yapalan dW_1 kadarlık işten kaynaklanmaktadır. Yani,

$$d\bar{E}_1 = dQ_1 + dW_1 \tag{2.56}$$

dir. Burada dQ_1 ve dW_1 nicelikleri, soğurulan küçük bir ısı miktarı ile yapılan küçük bir iş miktarını belirlemektedir.

Son olarak A_1 ve A_2 sistemi arasında yalnızca parçacık paylaşımı varsa bu iki sisteme **kimyasal etkileşme** içindedir denir ve (2.52b) ya da (2.53b) koşulu sağlandığı zaman A_1 ve A_2 sisteminin oluşturduğu birleşik A sistemi **kimyasal denge durumuna** ulaşmıştır denir.

2.7. Tersinir, Tersinmez Süreçler

Tanım olarak bir makroskopik sistemin hacmi gibi herhangi bir dış parametresi bir miktar değiştirildiği zaman, süreç yön değiştiriyorsa bu süreç tersinir süreçtir. Aksi halde süreç tersinir olmayan yani tersinmez bir süreçtir. Başka bir değişle, eğer bir sürecin yönü değiştiği zaman, hem sistem hem de onun yerel çevresi başlangıçtaki denge durumlarını koruyorsa bu süreç tersinir bir süreçtir.

Yitirci kuvvetlerin etkisinde kalmadan gerçekleştirilen bir süreç, tersinir bir süreç oluşturabilir. Ayrıca yarı-durgun süreçlerde tersinir süreçtir. Oysa, yarı-durgun bir süreç, sürecin her adımında sistemin denge durumundan fazlaca ayrılmadığı bir süreç olarak bilinir.

Herhangibi bir makroskopik sisteme ısı aktarma ve sistem üzerine mekanik bir iş yapma süreçleri birer tersinir süreçtir. Örneğin bir yüzü hareketli bir pistondan oluşan bir kap içindeki moleküllere dQ kadar bir ısı aktarıldığı zaman, gaz moleküllerinin piston üzerine dW kadar bir iş yaptığını varsayalım.

Bu bir genel etkileşmedir ve (2.56) bağıntısına göre gaz moleküllerinin enerjisindeki değişim,

$$d\bar{E} = dQ - dW$$

olacaktır. Eğer dQ = dW ise gaz moleküllerinin enerjisindeki ortalama değişim sıfırdır. Yani, kap içindeki gaz molekülleri başlangıçtaki denge durumunu korumuştur. O halde, bu bir tersinir süreçtir.

Öte yandan bir bölmeyle iki kesime ayrılmış bir kabın kesimlerinden birini gaz molekülleri ile doldurduğumuzu varsayalım. Bir süre sonra moleküller bu kesime en

olası bir biçimde dağılır ve denge durumuna ulaşır. Eğer bölme üzerinde bir delik açılırsa, gaz molekülleri kabın boş olan öteki kesimine yayılmaya başlar. Bu tersinir olmayan bir süreçtir. Çünkü ne denli uzun süre beklenirse beklensin, boş kesime yayılan moleküllerin delikten gerisingeri ilk bulundukları kesime yerleştikleri gözlenemez.

Tersinmez süreçlere verilecek çarpıcı bir örnek insan yaşamıdır. Normal koşullarda insan, **doğar, büyür, yaşlanır ve ölür**. Bu bir süreçtir ve tersi ise ölü insan, **dirilir, gençleşir, küçülür ve anasının karnına girer** dir. Ancak böyle bir sürecin gerçekleşme olanağı olmadığı için bu bir tersinmez süreçtir.

Tersinmez süreçler, genel olarak, yitirici kuvvetlerin etkisinde oluşan süreçlerdir. Bu nedenle tersinir bir süreç boyunca yapılan iş ile tersinir olmayan bir süreç boyunca yapılan iş arasında,

$$dW_{\text{tersinir}} < dW_{\text{tersinmez}} \tag{2.57}$$

bağıntısı vardır. Yani tersinmez bir süreçte yapılan makroskopik iş, tersinir süreçte yapılandan daima daha büyüktür.

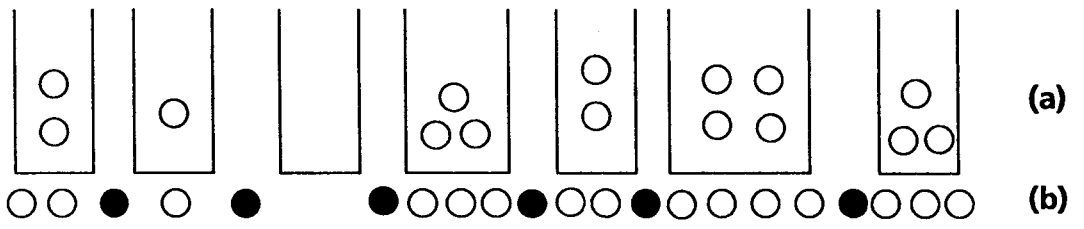
2.8. Örnek Çözümler

1. Sıfır Spinli MB Parçacıklarında Dağılım.

0, 1, 2, ..., ∞ birim enerji değerinde çakışık olmayan ardışık enerji düzeylerine, sıfır spinli 7 tane MB parçacığı 10 birim enerjiyi paylaşacak biçimde yollamanın kaç ayrı yolu vardır?

Bu soru, Kesim 2.5a da türetilen (2.42) bağıntısı kullanılarak çözülebilirse de, başka bir yöntemle çözmeye çalışacağız.

Diyelim ki, yanyana duran birbiri ile özdeş K tane kutuya birbirinden ayırdedilebilen T tane top paylaştırılmak isteniyor. Kutulardan herhangi birine istenilen sayıda top konabileceği gibi, hiç top konmayabilir de. Buna göre, T topun K tane kutu arasındaki paylaşımının bir yolu Şekil 2.10a daki gibi olabilir. Şimdi, topları boş ve iki kutu arasındaki duvarları dolu yuvarlaklarla gösterirsek, Şekil 2.10a daki yerleşimin görünümü Şekil 2.10b deki gibi yazılabilir.



Şekil 2.10. Özdeş T topun özdeş K tane kutuya yerleşimi.

K tane kutu olduğu için (K-1) tane duvar vardır. Buna göre, Şekil 2.10b deki gösterim. (T + K - 1) tane boş ve dolu yuvarlağın arka arkaya yazılımıdır. Oysa, bu yazılımın (T + K - 1) ! tane ayrı yolu vardır. Ancak tüm yazılımda T ! (K - 1) ! tane fazlalık vardır. O halde, K tane kutunun T tane top tarafından paylaşımının değişik yol sayısı,

$$Y = \frac{(T+K-1)!}{T!(K-1)!}$$

kadardır.

Soruda 10 birim enerjinin 7 ayırdedilebilen parçacık tarafından paylaşımı isteniyor. O halde 7 tane MB parçacığı K tane kutuyu ve 10 birim enerji de T tane topa karşı gelmektedir. Buna göre paylaşımın istatistiksel ağırlığı,

$$\Omega = \frac{(10+7-1)!}{10!(7-1)!} = \frac{16!}{10!6!} = 48048$$

dir.

genelde E=0, 1, 2, ... birim enerjinin toplam N tane MB parçacığı tarafından paylaşılmasındaki istatistiksel ağırlık,

$$\Omega(MB) = \frac{(E+N-1)!}{(N-1)!E!} \tag{2.58}$$

olacaktır. Bu bağıntı, çakışık olmayan enerji düzeylerine, sıfır spinli parçacıkların yerleşmesinde (2.42) bağıntısından daha kullanışlıdır.

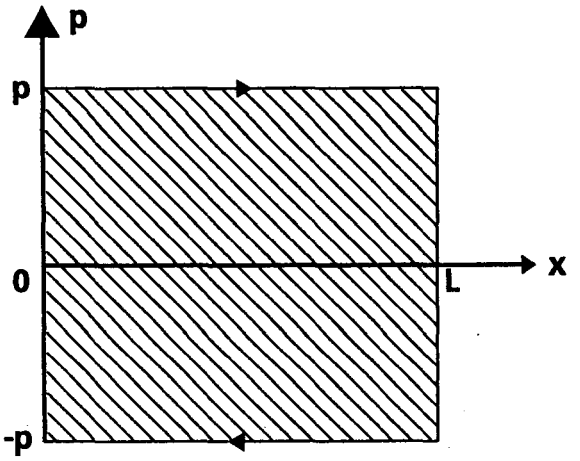
2. Gelişigüzel Yürüme Hareketinde Girilebilir Durumlar.

m kütleli bir parçacık x ekseni boyunca $0 \le x \le L$ aralığında hareket ediyor ve x = 0, x = L konumlarındaki duvar tarafından yansıtılıyor.

a) Parçacığın evre uzayındaki yörüngesini çiziniz.

b) Enerjileri E den küçük olan girilebilir durumların sayısına karşı gelen evre uzayındaki hacmi hesaplayınız.

a) Parçacık + x doğrultusunda giderken momentumu P ve –x doğrultusunda gideren de –P ise, parçacığın evre uzayındaki yörüngesi Şekil 2.11 deki gibi olacaktır.



Şekil 2.11. Gelişigüzel yüreme hareketinde girilebilir durumlar.

b) Parçacığın enerjisi $E = p^2 / 2m$ dir ve Şekil 2.11 e göre enerjileri E den küçük olan girilebilir durumların sayısına eşit olacak olan evre uzayındaki hacim,

$$\Gamma(E) = 2PL = 2L\sqrt{2mE} \tag{2.59}$$

olacaktır. Öte yandan, girilebilir kuantum durumlarının sayısı, (2.22) bağıntısına göre,

$$\Omega(E) = \frac{L}{\pi\hbar}\sqrt{2mE} = \frac{2L}{h}\sqrt{2mE} \tag{2.60}$$

dir. O halde, girilebilir kuantum durumlarının sayısı ile, klasik evre uzayındaki hacim elemanı sayısı arasında,

$$\Omega(E) = \frac{\Gamma(E)}{h}$$

bağıntısı vardır. Burada h, evre uzayındaki birim hacim elemanı olduğunu hatırlayalım.

3. Basit Titreşicinin Girilebilir Durumlarının Sayısı.

Frekansı ω olan bir titreşicinin evre uzayını çiziniz. a) Evre uzayının hacmini, b) Girilebilir kuantum durumlarının sayısını bulunuz.

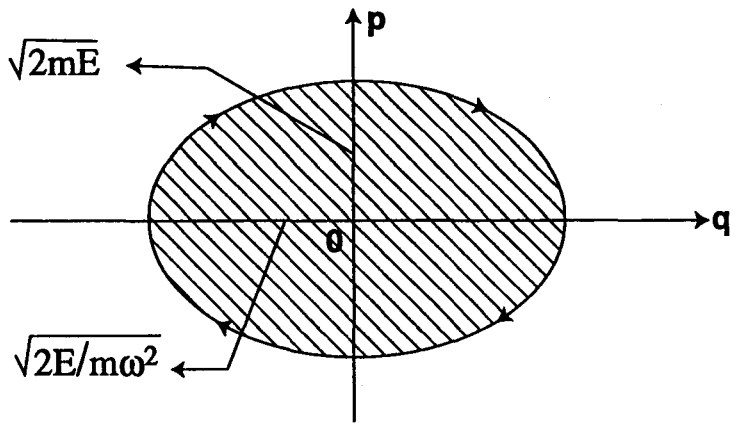
ω frekanslı bir titreşicinin enerji bağıntısı,

$$E=\frac{P^2}{2m}+\frac{m\omega^2q^2}{2} \tag{2.61}$$

bağıntısı ile belirlenir. Bağıntıyı,

$$\frac{p^2}{2mE}+\frac{m\omega^2q^2}{2E}=1 \tag{2.62}$$

biçiminde yazdığımızda, eksenleri p ve q olan bir elips denklemi elde edilir. O halde titreşicinin evre uzayı bir elipstir, Şekil 2.12.



Şekil 2.12. Basit salınıcının evre uzayı.

a)Klasik evre uzayının $\Gamma(E)$ hacmi, bu elipsin alanı olacaktır. Yani,

$$\begin{aligned}\Gamma(E)&=\pi\sqrt{2mE}\sqrt{2E/m\omega^2}\\&=2\pi E/\omega\\&=E/\upsilon\end{aligned} \tag{2.63}$$

dür. Burada $\omega = 2\pi\upsilon$ alındı.

b)υ frekanslı bir titreşicinin enerjisinin kuantum mekaniksel değeri,

$$E_n=\hbar\omega(1/2+n)=h\upsilon(1/2+n)$$

ile verilir. Burada n = 0,1,2,...., gibi kuantum sayılarıdır ve

$$n=\frac{E_n-h\upsilon/2}{h\upsilon}$$

bağıntısından bulunur. Eğer $E_n >> h\upsilon$ ise, girilebilir kuantum durumlarının sayısı,

$$\Omega(E)=\frac{E_n}{h\upsilon} \tag{2.64}$$

olacaktır. (2.63) ile bu son bağıntı karşılaştırılırsa,

$$\Omega(E)=\frac{\Gamma(E)}{h} \tag{2.65}$$

bulunur.

Şimdi diyelim ki aralarındaki etkileşme zayıf olan yukarıdaki titreşicilerden N tanesi bir sistem oluşturuyor. Bu sistemin girilebilir durumlarının sayısı nedir? (2.63) bağıntısı ile bir tek titreşicinin evre uzayının hacmini bulmuştuk. O halde (2.13) bağıntısında bu değeri kullanmak aranan sayıyı verecektir:

$$\Omega_k(E)=\frac{1}{N!}\frac{1}{h^N}\left(\frac{E}{\upsilon}\right)^N \tag{2.66}$$

4. N Halkalı Zincirde Girilebilir Durumlar.

Şekil 2.13 de görülen n tane halkadan oluşan bir zincir ele alalım. Bu zincirde toplam N halkadan N_+ tanesinin + x yönünde yönelmesindeki şekillenim sayısının,

$$W(x_o)=\frac{N!}{\{(Nd+x_o)/2d\}!\{(Nd-x_o)/2d\}!} \tag{2.67}$$

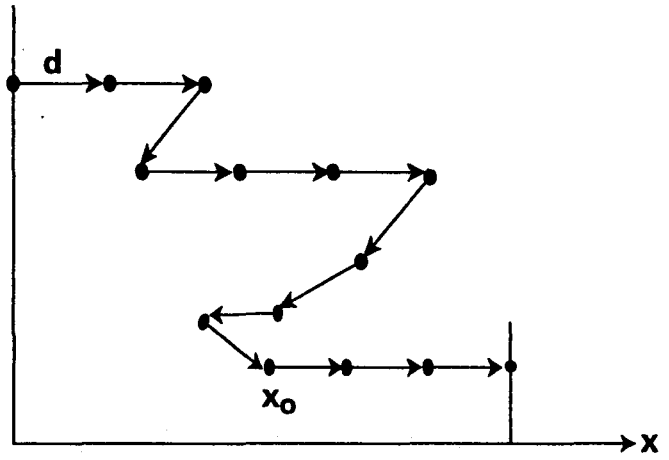
olduğunu gösteriniz.

Zincirin her halkası birbirine eşit ve d uzunluğunda olsun. Zincirin iki ucu arasındaki uzaklık xo dır. +x doğrultusundaki bir halkaya, (+) durumunda ve –x doğrultusunda yönelmiş olana da (-) durumundadır diyelim.

N+, +x yönünde yönelmiş halka sayısı ve N_ de –x yönünde yönelmiş halka sayısı ise,

$$N = N_+ + N_- \tag{2.68}$$

dir. Ayrıca bir halkanın boyu d olduğuna göre zincirin iki ucu arasındaki uzaklık.



Şekil 2.13. N tane halkalı bir zincirde girebilir durumlar.

$$x_o = d\left(N_+ - N_-\right) \tag{2.69}$$

olacaktır. Bu bilgilere göre aranan şekillenim sayısı (1.22) bağıntısı ile verilen Binom dağılımındaki şekillenim sayısıdır. Yani,

$$W\left(x_o\right) = \frac{N!}{N_+!N_-!} \tag{2.70}$$

olacaktır. (2.68) ve (2.69) bağıntılarından,

$$\begin{aligned} N_+ &= 1/2\left(N + \frac{x_o}{d}\right) \\ N_- &= 1/2\left(N - \frac{x_o}{d}\right) \end{aligned} \tag{2.71}$$

bulunur. Bu bağıntılar (2.70) bağıntısında kullanılırsa istenilen bağıntı elde edilmiş olur.

5. Magnetik Alan İçindeki Bir Spin Sisteminin Girilebilir Durumlarının Sayısı.

Herbirinin spin kuantum sayısı 1/2 ve magnetik momenti μ_o olan N tane zayıf etkileşmeli spin H magnetik alanı içine yerleştiriliyor. α durumundaki spin sayısı n_α ve β durumundaki spin sayısı n_β ve sistemin enerjisi de,

$$E = -\left[n_\alpha - n_\beta\right]\mu_o H$$

dir. Sistemin enerjileri E ve E + δE aralığında yayılan durumlarının sayısı Ω(E)'yi bulunuz.

Sistemin olası girilebilir durumları Şekil 2.14 de görülen hücrelerle gösterilsin. Sistemin bir tek girilebilir durumuna karşı gelen enerji $2\mu_o H$ dir. Buna göre makroskopik olarak oldukça küçük seçilmiş bir dE aralığındaki girilebilir durumların sayısı,

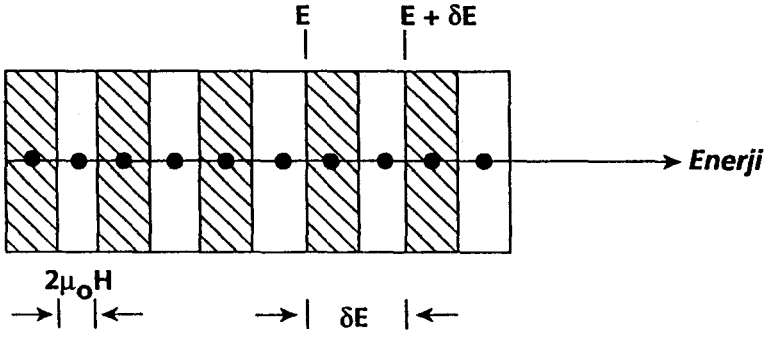
$$\delta n = \frac{\delta E}{2\mu_o H} \tag{2.72}$$

dir. O halde Ω(E) girilebilir durum sayısı δn ile orantılıdır, yani:

$$\Omega(E) = C(n)\delta n = C(n)\frac{\delta E}{2\mu_o H} \tag{2.73}$$

Burada C(n) orantı katsayısı, α durumundaki spin sayısını veren şekillenim sayısıdır ve

$$C(n) = \frac{N!}{n_\alpha!(N - n_\alpha)!}$$



Şekil 2.14. Magnetik alan içindeki bir spin sisteminin girilebilir durumlarının sayısı

dir. O halde, girilebilir durumların sayısı,

$$\Omega(E)=\frac{N!}{n_\alpha!(N-n_\alpha)!}\ \frac{\delta E}{2\mu_o H} \tag{2.74}$$

olacaktır.

Şimdi Ω(E) nin enerjiye bağlılığını arayalım. N, n_α ve n_β çok büyük sayılar ise Stirling bağıntısından,

$$\ln\Omega(E)=N\ln N-n_\alpha\ln n_\alpha-(N-n_\alpha)\ln(N-n_\alpha)+\ln\frac{\delta E}{2\mu_o H} \tag{2.75}$$

elde edilir.

Burada tanım olarak,

$$\frac{E}{\mu_o H}=n_\beta-n_\alpha=n_o$$

diyelim ve

$$n_\alpha+n_\beta=N$$

olduğu için,

$$n_\alpha=(N-n_o)/2$$

$$n_\beta=(N+n_o)/2$$

bulunur. Bu değerler (2.75) bağıntısında kullanılırsa,

$$\ln\Omega(E)=N\ln N-1/2(N-n_o)\ln\frac{N-n_o}{2}-1/2(N+n_o)\ln\frac{N+n_o}{2}+\ln\frac{\delta E}{2\mu_o H}$$

$$=N\ln N-1/2(N-n_o)\ln(N-n_o)-1/2(N+n_o)\ln(N+n_o)+N\ln 2+\ln\frac{\delta E}{2\mu_o H}$$

elde edilir. Burada N çok büyük bir sayı olduğu ve δE makroskopik olarak çok küçük seçildiği için $(\delta E/2\mu_o H) << N$ olduğu gözönüne alınırsa,

$$\ln\Omega(E)=N\ln 2N-1/2(N-n_o)\ln(N-n_o)-1/2(N+n_o)\ln(N+n_o) \qquad (2.76)$$

bulunur. Eğer E = 0 ise n_O = 0 dır ve buna göre,

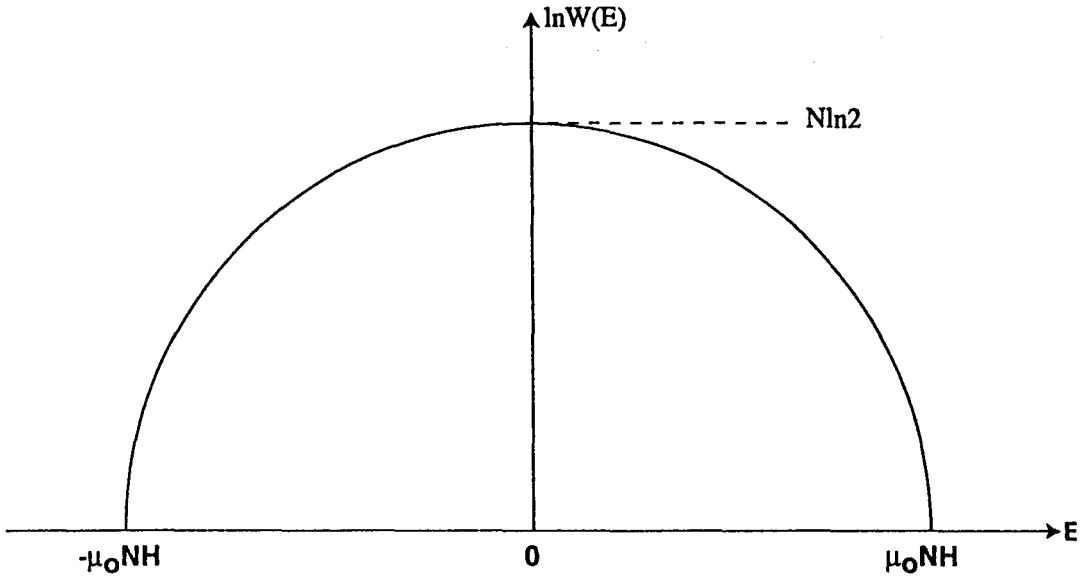
$$\ln\Omega(0)=N\ln 2$$

olacaktır. Öte yandan E = $N\mu_O$ H ise n_O = N olacaktır. Buna göre

$$\ln\Omega(N_{\mu_o}H)=0$$

bulunur. Aynı şekilde, E = $-N\mu_O$ H ise $\ln\Omega(-N\mu_O H)$ = 0 dır. Böylece $\ln\Omega(E)$'nin E ye bağlılığı Şekil 2.15 de görüldüğü gibi olacaktır.

Demek ki, $+N\mu_O$ H enerji değeri için, $\ln\Omega$ = 0 olduğundan Ω = 1 dir ve yalnızca bir tek şekillenim sayısı vardır. Yani tüm spinlerin H magnetik alanı ile aynı yönde ya da alanla ters yönde yönelmelerinin yalnızca bir tek yolu vardır. Oysa E = 0 enerji değeri için ln Ω = Nln2 olduğundundan $\Omega = 2^N$ olacaktır. Yani bu durumunda sistemin son derece fazla şekillenim sayısı vardır. E = 0 ise, sistemin net enerjisinin sıfır olduğunu göstermektedir. O halde, sistemin en olası durumu, Ω nin 2^N ye eşit olduğu durumdur.



Şekil 2.15. Magnetik alan içindeki bir sistemin girilebilir durumlarının enerjiye bağlılığı

6. Isıl Etkileşme içindeki İki Spin Sisteminde Toplam Girilebilir Durumların Sayısı.

Parçacık Sayıları N_1 ve N_2 olan A_1 ve A_2 sistemi ele alalım. Bu iki sistem ısıl etkileşmeye bırakılıyor. A_1 ve A_2 nin oluşturduğu toplam sistemin girilebilir durumlarını inceleyiniz.

Spinleri özdeş alalım ve spin kuantum sayısı 1/2 olsun. Isıl etkileşmeden önce A_1 ve A_2 sistemi ayrı ayrı denge durumunda ise A_1 sisteminin α ve β düzeyleri N_1

tane spini yarıyarıya paylaşmış olur. Aynı durum A_2 sistemi için de geçerlidir.

A_1 ve A_2 ısıl etkileşmeye bırakıldıktan sonra, A_1 sisteminin α durumundaki spin sayısı,

$$n_\alpha = \frac{N_1}{2} + n_1 \tag{2.77}$$

ve β durumundaki spin sayısı da,

$$n_\beta = \frac{N_1}{2} - n_1 \tag{2.78}$$

olsun. Burada n_1 bir tam sayıdır. Bu durumda α düzeyindeki spin sayısının β düzeyindeki spin sayısına göre fazlalığı, yukarıdaki iki bağıntıdan,

$$n_\alpha - n_\beta = 2n_1 \tag{2.79}$$

dir. O halde toplam olarak N_1 tane spinden oluşan A_1 sisteminde, $2n_1$ spin fazlalığına sahip olan girilebilir durumların sayısı,

$$\Omega_{N_1}(2n_1) = \frac{N_1!}{\left(\frac{N_1}{2}+n_1\right)!\left(\frac{N_1}{2}-n_1\right)!} \tag{2.80}$$

bağıntısı ile verilir. Aynı düşünce ile N_2 tane spinden oluşan A_2 sisteminde, $2n_2$ spin fazlalığına sahip olan girilebilir durumların sayısı da,

$$\Omega_{N_2}(2n_2) = \frac{N_2!}{\left(\frac{N_2}{2}+n_2\right)!\left(\frac{N_2}{2}-n_2\right)!} \tag{2.81}$$

ile verilir.

Şimdi (2.80) bağıntısını daha kullanışlı bir biçimde yazalım. N_1 çok büyük bir sayı olduğu için (2.80) bağıntısını,

$$\ln\Omega_{N_1}(2n_1) = \ln N_1! - \ln\left(\frac{N_1}{2}+n_1\right)! - \ln\left(\frac{N_1}{2}-n_1\right)! \tag{2.82}$$

biçiminde yazalım. Burada.

$$\left(\frac{N_1}{2}+n_1\right)!=\left(\frac{N_1}{2}\right)!\left(\frac{N_1}{2}+1\right)\left(\frac{N_1}{2}+2\right)....\left(\frac{N_1}{2}+n_1\right)$$

dir. Ya da bu bağıntıdan,

$$\ln\left(\frac{N_1}{2}+n_1\right)!=\ln\left(\frac{N_1}{2}\right)!+\sum_{r=1}^{n_1}\ln\left(\frac{N_1}{2}+r\right) \tag{2.83}$$

bulunur. Benzer biçimde,

$$\ln\left(\frac{N_1}{2}-n_1\right)!=\ln\left(\frac{N_1}{2}\right)!-\sum_{r=1}^{n_1}\ln\left(\frac{N_1}{2}-r+1\right) \tag{2.84}$$

olur. O halde, (2.82) bağıntısı,

$$\ln\Omega_{N_1}\left(2n_1\right)=\ln N_1!-2\ln\left(\frac{N_1}{2}\right)!-\sum_{r=1}^{n_1}\ln\left\{\frac{1+2r/N_1}{1-2r/N_1}\right\} \tag{2.85}$$

yazılır. Burada, r >> 1 varsayıldı.

Şimdi (2.85) bağıntısındaki toplamayı oluşturalım. Herhangi bir değişken x niceliği için, x ≤ 1 olmak üzere,

$$\ln\left(1\pm x\right)\cong\pm x$$

yaklaşık değeri alınabilir. O halde,

$$\ln\left(1+x\right)-\ln\left(1-x\right)\equiv 2x$$

olacaktır. Buna göre, (2.85) bağıntısındaki toplam

$$\sum_{r=1}^{n_1}\ln\left\{\frac{1+2r/N_1}{1-2r/N_1}\right\}=\frac{4}{N_1}\sum_{r=1}^{n_1}r=\frac{2}{N_1}n_1\left(n_1+1\right)$$

bulunur. Ancak n_1 >> 1 olduğundan,

$$\sum_{r=1}^{n_1}\ln\left\{\frac{1+2r/N_1}{1-2r/N_1}\right\}=\frac{2n_1^2}{N_1} \tag{2.86}$$

olacaktır. Böylece (2.82) bağıntısı,

$$\ln\Omega N_1(2n_1) = \ln N_1! - 2\ln\left(\frac{N_1}{2}\right)! - \left(\frac{2n_1^2}{N_1}\right) \tag{2.87}$$

bulunur, ya da

$$\Omega_{N_1}(2n_1) = \frac{N_1!}{\left\{\left(\frac{N_1}{2}\right)!\right\}^2} e^{-2n_1^2/N_1} \tag{2.88}$$

bulunur. benzer işlemlerle,

$$\Omega_{N_2}(2n_2) = \frac{N_2!}{\left\{\left(\frac{N_2}{2}\right)!\right\}^2} e^{-2n_2^2/N_2} \tag{2.89}$$

yazılır.

Oysa, A_1 ve A_2 sisteminden oluşan ve ısıl etkileşme içinde olan toplam sistemin girilebilir durumları,

$$\Omega_N(2n) = \Omega_{N_1}(2n_1)\Omega_{N_2}(2n_2)$$

$$= \frac{N_1!N_2!}{\left\{\left(\frac{N_1}{2}\right)!\left(\frac{N_2}{2}\right)!\right\}^2} e^{-2\left(\frac{n_1^2}{N_1}+\frac{n_2^2}{N_2}\right)} \tag{2.90}$$

dir.

Toplam sistem için,

$$n_1 + n_2 = n$$

ve

$$\Omega_{N_1}(0)\Omega_{N_2}(0)=\frac{N_1!N_2!}{\left\{\left(\frac{N_1}{2}\right)!\left(\frac{N_2}{2}\right)!\right\}^2}\equiv\Omega(0)$$

tanımları yaparsak, toplam sistemde α durumunda toplam 2n tane spin fazlalığı olan girilebilir durumların sayısı,

$$\Omega(2n)=\Omega(0)e^{-2\left(\frac{n_1^2}{N_1}+\frac{n_2^2}{N_2}\right)} \tag{2.91}$$

biçimde yazılır.

Toplam sistem denge durumuna ulaştığı zaman (2.91) bağıntısı en büyük değere ulaşır. Bu durumu sağlayan değerleri bulmak için (2.91) bağıntısını yeniden ele alalım.

$$\ln\Omega(2n)=\ln\Omega(0)-\frac{2n_1^2}{N_1}-\frac{2(n-n_1)^2}{N_2}$$

yazalım. Bu bağıntının birinci türevi,

$$\frac{\partial}{\partial n_1}\ln\Omega(2n)=-\frac{4n_1}{N_1}-\frac{4(n-n_1)}{N_2}$$

olacaktır. Böylece (2.91) bağıntısının, en büyük olma koşulu,

$$-\frac{4n_{10}}{N_1}+\frac{4(n_o-n_{10})}{N_2}=0 \tag{2.92}$$

dır. Ya da, bu bağıntıdan aranan koşul olarak,

$$\frac{n_{10}}{N_1}=\frac{n_{20}}{N_2}\equiv\frac{n_o}{N} \tag{2.93}$$

bulunur. O halde (2.91) in en büyük değeri,

$$\{\Omega(2n)\}_{mak.}=\Omega(0)e^{-2n_o^2/N} \tag{2.94}$$

olacaktır. Burada, n_{10}, n_{20}, n_0, sırasıyla (2.91) bağıntısını en büyük yapan, n_1, n_2, n değerleridir.

Acaba n nin belli bir değeri için (2.91) dağılım fonksiyonu ne denli keskin bir fonksiyondur? Bunu incelemek için n_1 ve n_2 nin en olası n_{10} ve n_{20} değerlerinden δ kadar saptığını varsayalım, yani:

$$n_1 = n_{10} + \delta \; ; \; n_2 = n_{20} - \delta$$

olsun. O halde.

$$n_1^2 = n_{10}^2 + 2n_{10}\delta + \delta^2$$
$$n_2^2 = n_{20}^2 - 2n_{20}\delta + \delta^2$$

olur. Bu değerler (2.91) de kullanılır ve (2.93) bağıntısı gözönünde tutulursa,

$$\Omega(2n) = \Omega(0)e^{-2n_0^2/N} e^{-2\delta^2\left(\frac{1}{N_1}+\frac{1}{N_2}\right)}$$

bulunur. Burada (2.94) bağıntısı kullanılırsa,

$$\Omega(2n) = \{\Omega(2n)\}_{mak} e^{-2\delta^2 N/N_1N_2} \qquad (2.95)$$

elde edilir.

Burada diyelim ki $N_1 = N_2 = 10^{22}$ ve $\delta = 10^{12}$ olsun. Bu değerlere göre,

$$\frac{2N\delta^2}{N_1N_2} = 400$$

bulunur. O halde,

$$\Omega(2n) = \{\Omega(2n)\}_{mak.} e^{-400}$$

olur. Yani, bu koşullarda girilebilir durumların sayısı maksimum değerinden çok çok küçük olmaktadır. O halde ΩN_1 (n_1) $\Omega N_2(n\text{-}n_1)$ çarpımı n_1 in çok keskin bir fonksiyonudur diyebiliriz.

Demek ki, iki sistem ısıl etkileşme içinde olduğu zaman n_1 ve n_2 nin alacağı değerler, toplam girilebilir durumların en büyük olduğu en olası n_{10} ve n_{20} değerlerine çok çok yakındır. O halde sistemi, en olası değerlerden çok farklı değerler alan bir durumda bulmak çok az rastlanan bir durumdur.

Diyelim ki her spin, herhangi bir nedenle, 10^{-12} s de bir yönelme değiştirsin. 10^{22} tane spin olduğu için, sistem bir saniyede bir kuantum durumundan başka bir kuantum durumuna 10^{34} kez değişir. O halde sistemin $\delta/N_1 = 10^{-10}$ gibi bir sapma göstermesi için ($e^{-400} = 10^{-173}$ olduğuna göre)

$$10^{173}x10^{-34}s = 10^{139}s$$

beklenmesi gerekir. Oysa bugün için evrenin bilinen yaşı yalnızca 10^{18} s dir. O halde yukarıdaki olay hiçbir zaman gözlenemez. Yukarıdaki işlemlerde kullandığımız sayılar ve yapılan işlem çok yaklaşık sayılar ve işlem olmasına karşın ulaşılan sonuç son derece önemlidir.

7. Altı Özdeş Topun Dört Özdeş Kutuya Dağılımı.

Altı tane özdeş topun yanyana duran özdeş dört kutuya,

	N1	N2	N3	N4
i.	*6*	*0*	*0*	*0*
ii.	*4*	*1*	*0*	*1*
iii.	*2*	*3*	*0*	*1*
iv.	*1*	*1*	*2*	*2*

olacak biçimde yerleştirilmesi isteniyor. Eğer toplar,

a) Birbirinden ayırdedilebilen,
b) Birbirinden ayırdedilemeyen,
c) Fermiyon özelliği gösteren,
Parçacıklar gibi davranıyorlarsa, istenilen yerdeğiştirmenin kaç ayrı yolu vardır? Her kutuda iki tane raf olduğu biliniyor.

a) Toplar bribirinden ayırdedilebilir olduklarına göre bunlar, Maxwell-Boltzmann parçacıkları gibi davranırlar. O halde uydukları yerleşim bağıntısı (2.40) olacaktır. Buna göre,

$$\text{i)}\quad \Omega_{MB} = \frac{6!}{6!x0!x0!x0!} = 1$$

$$\text{ii)}\quad \Omega_{MB} = \frac{6!}{4!x1!x0!x1!} = 30$$

iii) $\Omega_{MB} = \dfrac{6!}{2!x3!x1!x0!} = 60$

iv) $\Omega_{MB} = \dfrac{6!}{1!x1!x2!x2!} = 180$

olacaktır. Kutuların herbirinde iki raf olduğu için her yerleşimdeki istatistiksel ağırlık (2.42) bağıntısından bulunabilir:

i) $\Omega_6 = 1x2^6 x2^0 x2^0 x2^0 = 1x2^6 = 64$

ii) $\Omega_6 = 30x2^4 x2^1 x2^0 x2^1 = 30x2^6 = 1920$

iii) $\Omega_6 = 60x2^2 x2^3 x2^1 x2^0 = 60x2^6 = 3840$

iv) $\Omega_6 = 180x2^1 x2^1 x2^2 x2^2 = 180x2^6 = 11520$

bulunur.

b) Toplar birbirinden ayırdedilemez oldukları için, bozon özelliği taşımaktadırlar. O halde aranan istatistiksel ağırlıklar (2.46) bağıntısından bulunabilir. Ancak (2.46) bağıntısında $g_i = 2$ alınırsa,

$$\Omega_{BE} = \prod_i \frac{(N_i + 1)!}{N!} = \prod_i (N_i + 1)$$

gibi çok daha basit bir bağıntı bulunur. Böylece aranan yanıt, yukarıdaki bağıntıda verilen N_i değerleri kullanılarak, kolayca bulunur.

i) $\Omega_{BE} = 7x1x1x1 = 7$

ii) $\Omega_{BE} = 5x2x1x2 = 20$

iii) $\Omega_{BE} = 3x4x1x2 = 24$

iv) $\Omega_{BE} = 2x2x3x3 = 36$

bulunur.

c) Bu durumda toplar Fermiyon özelliği taşımaktadır. Yani her kutudaki iki raftan herbirine birden fazla top yerleştirilemez. Aranan yanıt, (2.47) bağıntısı kullanılarak bulunabilir.

$$\text{i)}\quad \Omega_{FD} = \frac{2!}{2!(2-2)!}\cdot\frac{2!}{0!(2-0)!}\cdot\frac{2!}{0!(2-0)!}\cdot\frac{2!}{0!(2-0)!} = 1$$

$$\text{ii)}\quad \Omega_{FD} = \frac{2!}{2!(2-2)!}\cdot\frac{2!}{1!(2-2)!}\cdot\frac{2!}{0!(2-0)!}\cdot\frac{2!}{1!x(2-1)!} = 4$$

$$\text{iii)}\quad \Omega_{FD} = \frac{2!}{2!(2-2)!}\cdot\frac{2!}{2!(2-2)!}\cdot\frac{2!}{0!(2-0)!}\cdot\frac{2!}{1!(2-1)!} = 2$$

$$\text{iv)}\quad \Omega_{FD} = \frac{2!}{1!(2-1)!}\cdot\frac{2!}{1!(2-1)!}\cdot\frac{2!}{2!(2-2)!}\cdot\frac{2!}{2!(2-2)!} = 4$$

Burada (i), (ii), (iii) yerleşme biçimlerinde güçlük çıkmaktadır. Kutuların herbirindeki raf sayısı 2 idi. O halde, bu yerleşmelerde kutulara raf sayısından daha fazla parçacık yollanmak istenmektedir. Bu nedenle örneğin (i) durumunda birinci kutudaki 2 rafa 6 parçacık yollanmak istenmesine karşın, ancak ve ancak iki parçacık yerleştirilmiştir. O halde fermiyonlarda kutulardaki raf sayısı, yollanacak parçacık sayısından daha büyük olmalıdır.

8. Tek Spinli Sistemle Dört Spinli Sistemin Etkileşmesi.

Spini 1/2, magnetik momenti μ_o olan bir spinli A_1 sistemi ile her birinin spin kuantum sayısı 1/2, magnetik momenti μ_o olan dört spinli bir A_2 sistemi ayrı ayrı yalıtık ve denge durumundadır. Bu iki sistem etkileşmeye bırakılıyor ve yeniden denge durumu oluştuğu zaman A_1 deki spin α durumunda iken A_2 deki dört spin den yalnızca ikisinin α durumunda olduğu gözleniyor.

a) (A_1 +A_2) sisteminin toplam girilebilir durumlarının sayısını bulunuz.

b) A_1 in α durumunda olma olasılığı P_α ve β durumunda olma olasılığı P_β ise P_β / P_α nedir?

a) (A_1 +A_2) sistemi yalıtık olduğu için enerji dolayısı ile net mıknatıslanma korunumlu olacaktır. O halde,

$$\mu = \mu_o + 2\mu_o - 2\mu_o = \mu_o$$

dır. Bu koşulu sağlayan girilebilir durumların sayısı, yani A_1 α durumunda iken A_2 deki girilebilir durum sayısı

$$\Omega_\alpha = \frac{4!}{2!x2!} = 6$$

dır. Ayrıca, A_1 β durumunda iken A_2 deki girilebilir durum sayısı,

$$\Omega_\beta = \frac{4!}{1!x3!} = 4$$

dır. O halde toplam girilebilir durumların sayısı on olmalıdır. Bu durumlar Çizelge II.3 de gösterilmiştir.

Çizelge II.3. (A_1 + A_2) Sisteminin Toplam Girilebilir Durumları

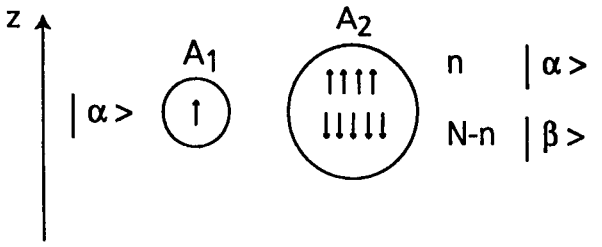
	A1	A2				
Ω		1	2	3	4	Net Mıknatıslanma
1	α	α	α	β	β	μ_o
2		α	β	α	β	μ_o
3		α	β	β	α	μ_o
4		β	α	α	β	μ_o
5		β	α	β	α	μ_o
6		β	β	α	α	μ_o
7	β	β	α	α	α	μ_o
8		α	β	α	α	μ_o
9		α	α	β	α	μ_o
10		α	α	α	β	μ_o

b) $P_\beta / P_\alpha = 4/6 = 2/3$

9. Tek Spinli Sistemle N Spinli Sistemin Etkileşmesi.

Örnek Çözüm II.8 de, A_2 sistemindeki spin sayısı N dir ve etkileşmeden sonra A_1 deki spin α durumunda iken A_2 de n tane spin α durumundadır. Soruyu buna göre inceleyiniz.

(A_1 + A_2) sistemi yalıtık olduğu için toplam mıknatıslanma korunacaktır. Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi, bir spinin +z yönünde yönelmesine karşı gelen durumu I α > keti ve -z yönünde yönelmesine karşı gelen durumu da I β > keti ile gösterelim.



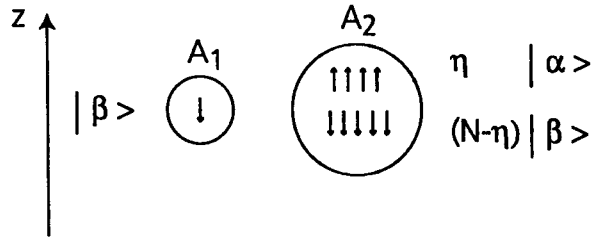
Buna göre, toplam mıknatıslanma

$$\mu_{T\alpha} = \mu_o + n\mu_o - (N-n)\mu_o = [1+2n-N]\mu_o$$

olur. O halde, A_1, | α > durumunda iken A_2 nin girilebilir durumlarının sayısı,

$$\Omega_\alpha = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

dir. Öte yandan A_1, | β > durumunda iken, aşağıdaki şekilden de görüldüğü gibi, A_2 de η tane spin | α > durumunda olsun.



Buna göre, toplam mıknatıslanma,

$$\mu_{T\beta} = -\mu_o + n\mu_o - (N-\eta)\mu_o = [-1+2\eta-N]\mu_o$$

olur. Toplam mıknatıslanmanın değişmez kalması için $\mu_{T\alpha} = \mu_{T\beta}$ olmalıdır. Bunun için de,

$$\eta = n+1$$

olmalıdır. O halde A_1 | β > durumunda iken A_2 nin girilebilir durum sayısı,

$$\Omega_\beta = \frac{N!}{(n+1)\,!\,(N-n-1)!}$$

olacaktır.

O halde toplam girilebilir durum sayısı,

$$\Omega = \Omega_\alpha + \Omega_\beta$$

dır. $P_\alpha = \Omega_\alpha / \Omega$ ve $P_\beta = \Omega_\beta / \Omega$ olduğu için,

$$\frac{P_\beta}{P_\alpha}=\frac{\Omega_\beta}{\Omega_\alpha}=\frac{n!(N-n)!}{(n+1)!(N-n-1)!}$$

$$=\frac{N-n}{n+1}\cong\frac{N-n}{n}$$

bulunur. Burada n ve (N –n), A_2 nin α ve β durumundaki spin sayılarıdır. Bunlar n_α ve n_β ile gösterilirse,

$$\frac{P_\beta}{P_\alpha}\cong\frac{n_\beta}{n_\alpha} \tag{2.96}$$

yazılır.

10. gi >> N_i Yaklaşımında BE Parçacıkları.

$g_i >> N_i$ koşuluna uyan bozon parçacık sisteminde istatistiksel ağırlığın,

$$\Omega_k=\prod_i\frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

biçiminde ifade edilebileceğini gösteriniz.

Bozon sisteminde istatistiksel ağırlık,

$$\Omega_k=\prod_i\frac{(g_i+N_i-1)!}{(g_i-1)!N_i!}$$

idi. Burada $g_i, N_i > 1$ olduğu için,

$$\Omega_k=\prod_i\frac{(g_i+N_i)!}{g_i!N_i!}$$

olarak yazılabilir. Ayrıca,

$$(g_i + N_i)! = g_i!(g_i+1)(g_i+2)....(g_i+N_i)$$

biçiminde yazılabilir. Burada, $g_i >> N_i$ olduğu için yukarıdaki bağıntı,

$$(g_i + N_i)! = g_i! g_i^{N_i}$$

yazılabilir. Bu bağıntı yukarıda kullanılırsa,

$$\Omega_k = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \qquad (2.97)$$

bulunur.

11. Dört Enerji Düzeyli sistem.

Herbiri tek katlı çakışık olan 0, ε 2ε ve 3ε değirindeki dört ardışık enerji düzeyine üç parçacık toplam enerji 3ε olacak biçimde yerleştirilmek isteniyor. Toplam istatistiksel ağırlığı yani sistemin toplam mikroskopik durumlarının sayısını, a) MB, b) BE ve c) FD parçacıkları için bulunuz.

a) MB parçacıkları bibirinden ayırdedilen parçacıklar olduğu için yukarıdaki üç parçacığı, örneğin renklerine göre birbirinden ayırdedelim ve diyelim ki, biri kırmızı (K), biri sarı (S) ve öteki de yeşil (Y) olsun. Enerji düzeyleri çakışık olmadığı için herbirindeki çakışma sayısı $g_i = 1$ dir. MB istatistiğinde bir tek enerji düzeyine yollanan parçacık sayısında kısıtlama yoktur. Bu nedenle toplam enerji 3ε olacak biçimde K, S ve Y parçacıkların enerji düzeylerine yollanmasında elde edilen makroskopik durumlar Çizelge II.4 de görülmektedir.

ÇİZELGE II.4. K,Y,S Parçacıkların Mikroskopik Durumları

	1			2						3	Ω_k
3ε	K	Y	S								
2ε				K	K	Y	Y	S	S		
ε				Y	S	S	K	K	Y	KYS	
0	YS	SK	YK	S	Y	K	S	Y	K		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	

Çizelgeden de görüldüğü gibi, sistemin toplam üç makroskopik durumu vardır. Şimdi, 1, 2 ve 3 ile gösterilen bu makroskopik durumların herbirinin istatistiksel ağırlığını bulalım. (2.42) bağıntısında $g_j = 1$ alınırsa,

$$\Omega_k = N! \prod_{i=0}^{3} \frac{1}{N_i!} = N! \frac{1}{N_0!} \cdot \frac{1}{N_1!} \cdot \frac{1}{N_2!} \cdot \frac{1}{N_3!}$$

olarak yazılır. Burada N toplam parçacık sayısını ve N_0, N_1, N_2, N_3 de sırasıyla 0, ε, 2ε, 3ε enerji düzeylerine yollanan parçacıkları göstermektedir.

Buna göre, 1. makroskopik durumdaki mikroskopik durum sayısı yani istatistiksel ağırlık,

$$\Omega_1 = \frac{3!}{2!0!0!1!} = 3$$

olacaktır. Benzer biçimde 2. ve 3. makroskopik durumlardaki mikroskopik durumların sayısı,

$$\Omega_2 = \frac{3!}{1!1!1!0!} = 6$$

$$\Omega_3 = \frac{3!}{0!3!0!0!} = 1$$

dir. O halde toplam istatistiksel ağırlık,

$$\Omega = \sum_{k=1}^{3} \Omega_k = 3+6+1 = 10$$

bulunur.

b) BE parçacıkları birbirinden ayırdedilemeyen parçacıklardır. Yukarıdaki verilere ek olarak bu üç bozonun da spinleri sıfır olsun. O halde (2.46) bağıntısından,

$$\Omega_k = \prod_{i=0}^{3} \frac{N_i!}{N_i!}$$

biçimine indirgenmiş olacaktır. Buna göre,

$$\Omega_1 = \Omega_2 = \Omega_3 = 1$$

dir. Dolayısıyla toplam mikroskopik durum sayısı ya da toplam istatistiksel ağırlık,

$$\Omega = \sum_{k=1}^{3} \Omega_k = 1+1+1 = 3$$

olacaktır.

c) FD Parçacıkları, bozonlar gibi, birbirinden ayırdedilemezdirler. Ayrıca bunların spinleri 1/2 olsun. O halde Pauli dışarlama ilkesine göre Çizelge II.4 deki enerji düzeylerinden herbirine en fazla iki fermiyon yollanabilir. Buna göre çizelgedeki 3. makroskopik durum fermiyonlar için geçerli olamaz. Bu nedenle üç fermiyonun, toplam enerji 3ε olacak biçimde 0, ε, 2ε ve 3ε enerji düzeylerine yollanmalarından yalnızca iki makroskopik durum elde edilir. Bu makroskopik durumların istatistiksel ağırlığı ise (2.47) bağıntısından bulunur. Parçacıkların spin sayısı 1/2 olduğu için $g_i = 2$ dir. Buna göre,

$$\Omega_1 = \frac{2!}{1!1!}.\frac{2!}{2!0!}.\frac{2!}{2!0!}.\frac{2!}{0!2!} = 2$$

$$\Omega_2 = \frac{2!}{2!0!}.\frac{2!}{1!1!}.\frac{2!}{1!1!}.\frac{2!}{1!1!} = 8$$

bulunur. Toplam istatistiksel ağırlık ise,

$$\Omega = \sum_{k=1}^{2} \Omega_k = 2+8 = 10$$

dur.

12. Isıl Etkileşmede İstatistiksel Ağırlık.

A_1, enerji değerleri 0, 2, 4, 6, 8, 10 birim enerji değerindeki çakışık olmayan enerji düzeylerinden oluşan bir parçacıklı ve A_2 de enerji değerleri 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 birim enerji değerindeki çakışık olmayan enerji düzeylerinden oluşan üç parçacıklı sistemdir. Başlangıçta A_1, 6 birim ve A_2 de 4 birim enerjiye sahiptir. A_1 ve A_2 ısıl etkileşmeye bırakılıyor ve birleşik A sistemi oluşuyor.

Birleşik A sisteminin girilebilir durumlarının sayısını;

a) MB parçacıkları,

b) Sıfır spinli BE parçacıkları,

c) 1/2 spinli FD parçacıkları için bulunuz.

Başlangıçta A_1 6 birim ve A_2 de 4 birim enerjiye sahip olduğu için ısıl etkileşmede birleşik A sistemindeki toplam dört parçacık toplam 10 birimlik enerjiyi paylaşmaya çalışırlar. Bu paylaşım, A_1 ve A_2 arasında,

E_1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
E_2	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

biçiminde olacaktır. A_1 sisiteminde enerji düzeyleri 0, 2, 4, ... biçiminde olduğu için A_1 sisteminde E_1 enerjisi, yalnızca 0, 2, 4, 6, 8, 10 birim enerji değerleri alabilir. Bu nedenle 10 birimlik toplam enerjinin A_1 ve A_2 arasındaki olası paylaşımı,

E_1	0	2	4	6	8	10
E_2	10	8	6	4	2	0

biçimindedir. Bu tür enerji paylaşımı parçacıkların uyduğu kuantum istatistiğine bağlı değildir. Bu nedenle yukarıdaki paylaşım biçimi MB, BE ve FD parçacıklarının hepsi için geçerlidir.

a)MB Parçacıkları.

Başlangıçta A_1 deki tek parçacık (SARI), 6 birim enerjiye sahiptir. O halde A_1 in başlangıçtaki girilebilir durumlarının sayısı, (2.58) bağıntısından,

$$\Omega_1(6)=\frac{(6+1-1)!}{(1-1)!6!}=1$$

olarak bulunur. A_2 deki üç (KIRMIZI, YEŞİL, MOR) parçacığın, 4 birim enerjiyi paylaşmasındaki istatistiksel ağırlık ise, yine (2.58) bağıntısından,

$$\Omega_2(4)=\frac{(4+3-1)!}{(3-1)!4!}=\frac{6!}{2!4!}=15$$

dir. Buna göre birleşik A sisteminin başlangıçtaki girilebilir durumlarının sayısı, (2.49) bağıntısından,

$$\Omega_0(10)=\Omega_1(6)\Omega_2(4)=1x15=15$$

dir.

Isıl etkileşmeden sonra A_1 deki tek (SARI) parçacığın 0, 2, 4, 6, 8 ve 10 birim enerji değerindeki girilebilir durumlarının sayısı birbirine eşit ve 1 dir. Yani,

E_1	0	2	4	6	8	10
$\Omega_1(E_1)$	1	1	1	1	1	1

dir. A_1 sistemindeki üç (KIRMIZI, YEŞİL, MOR) parçacığın girelebilir durumlarının sayısı ise (2.58) bağıntısından bulunur.

$$\Omega_2(E_2)=\Omega_2(E-E_1)=\frac{(E_2+3-1)!}{E_2!(3-1)!}$$

bağıntısında E_2 için 10, 8, 6, 4, 2 ve 0 değerleri alınarak bulunan değerler,

$E_2=E-E_1$	10	8	6	4	2	0
$\Omega_2(E_2)$	66	45	28	15	6	1

dir.

O halde birleşik A sisteminin girilebilir durumlarının sayısı (2.50), yani

$$\Omega(10)=\sum_{E_1}\Omega_1(E_1)\Omega_2(E-E_1)$$

bağıntısından bulunur. Bu bağıntı yukarıdaki iki çizelgeye uygulanırsa,

$$\begin{aligned}\Omega(10)&=1x66+1x45+1x28+1x15+1x6+1x1\\&=66+45+28+15+6+1\\&=161\end{aligned}$$

bulunur. O halde başlangıçta girilebilir durum sayısı 15 olan A sisteminin, ısıl etkileşmeden sonraki girilebilir durumlarının sayısı 161 olmuştur. Yani, girilebilir durum sayısındaki artış $\Delta\Omega$ = 146 dır.

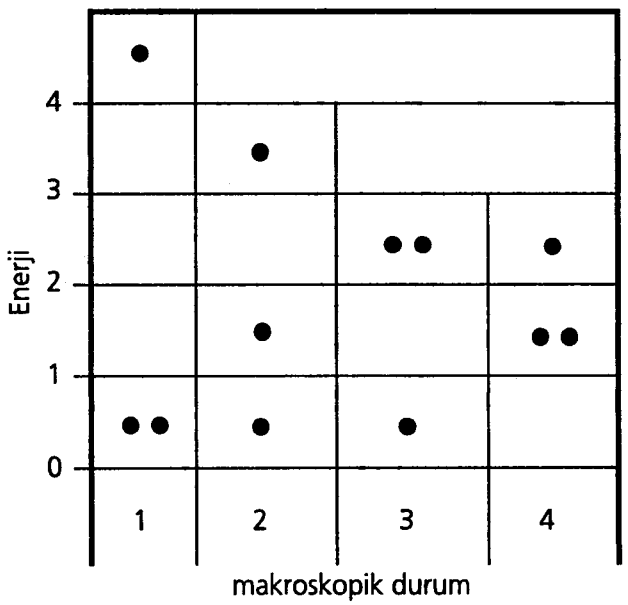
b) Sıfır Spinli BE parçacıkları

Parçacıklar birbirinden ayırdedilemezdir. Başlangıçta A_1 deki tek parçacığın girilebilir durum sayısı yine, $\Omega_1(6) = 1$ dir. A_2 deki tek parçacağın başlangıçtaki girilebilir durumlarının sayısını bulmak için makroskopik durumlarını belirlemek gerekir. Bu da Çizelge II.5 de görülmektedir. A_2 nin toplam enerjisi 4 birim olduğu için, yalnızca ilk 5 enerji düzeyi alınmıştır. Böylece A_2 deki 3BE parçacığının dört makroskopik durumu vardır ve herbirinin sitatistiksel ağırlığı, (2.46) bağıntısına göre 1 dir. O halde $\Omega_2(4) = 4$ dür. Demek ki A sisteminini başlangıçtaki girilebilir durumlarının sayısı,

$$\Omega_0(10) = \Omega_1(6)\Omega_2(4) = 1x4 = 4$$

dür.

ÇİZELGE II. 5. A2 Sisteminin Makroskopik durumları

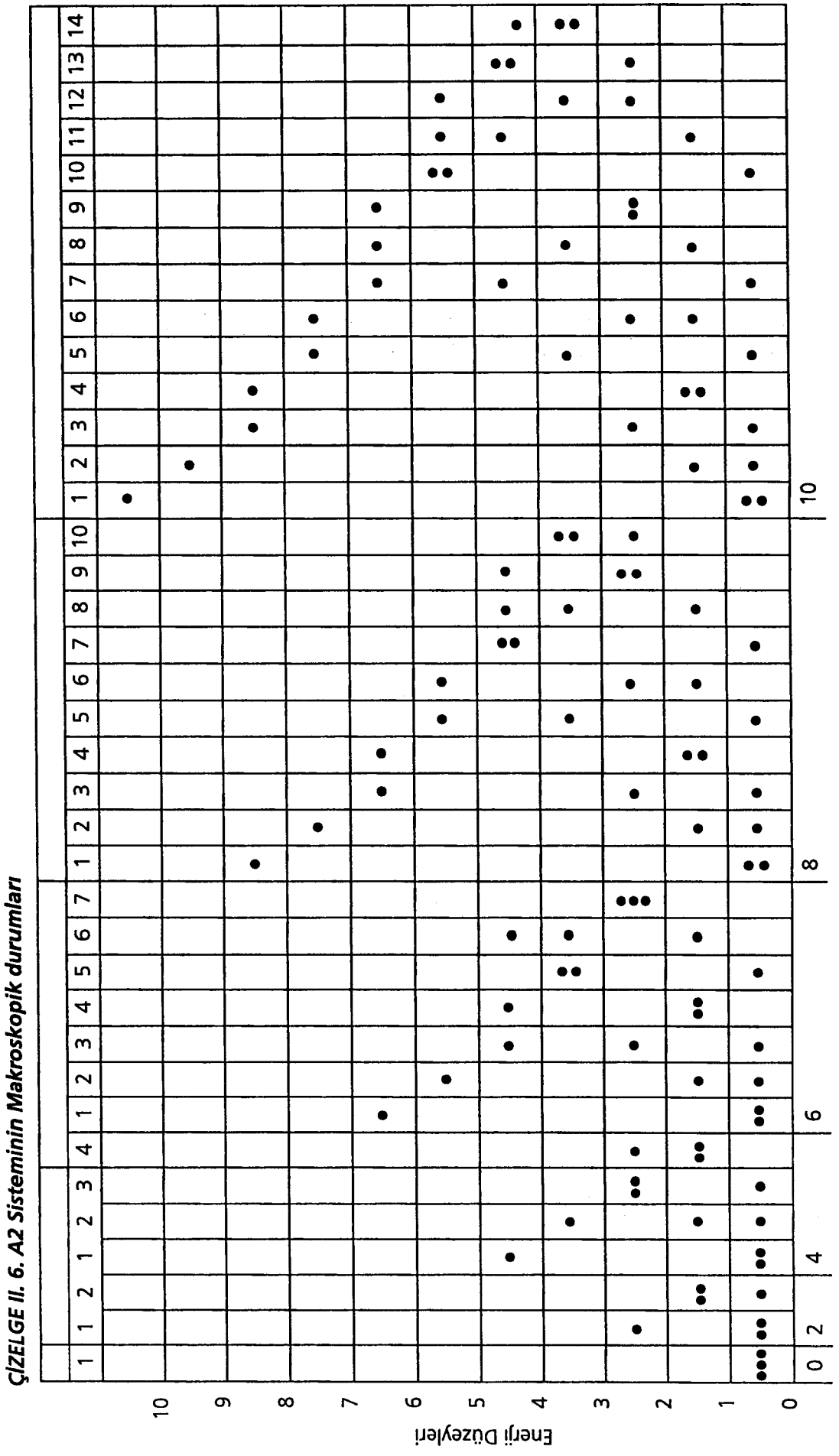


A_1 deki bir parçacığın ısıl etkileşmeden sonraki girilebilir durumlarının sayısı, enerjinin her değeri için yine 1 dir. A_2 deki üç parçacığınkilerini bulmak için; toplam 0, 2, 4, 6, 8, 10 birim enerjinin üç parçacık tarafından paylaşımına karşı gelen makroskopik durumların, Çizelge II.5 e benzer bir biçimde bulunması gerekir. Bulunan değerler Çizelge II.6 da toplanmıştır.

Çizelgeden görüldüğü gibi, paylaşılan enerjinin 0, 2, 4, 6, 8, 10 birim değerleri için elde edilen mikroskopik durum sayısı, sırasıyla, 1, 2, 4, 7, 10, 14 dür. O halde A sisteminin girilebilir durumlarının sayısı,

$$\Omega(10) = \sum_{E_1} \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$
$$= 1x1 + 1x2 + 1x4 + 1x7 + 1x10 + 1x14$$
$$= 38$$

dir. Birleşik A sisteminin başlangıçtaki girilebilir durum sayısı 4 olduğu için, ısıl etkileşmede girilebilir durum sayısındaki artım $\Delta\Omega = 34$'dür.



ÇİZELGE II. 6. A2 Sisteminin Makroskopik durumları

c) Spini 1/2 Olan FD Parçacıkları.

Bu durumda hem A_1, hem de A_2 deki enerji düzeylerinin çakışma sayısı $g_i = 2$ dir. Buna göre A_1 sisiteminin etkileşmeden önceki girilebilir durum sayısı $\Omega_1(6) = 2$ ve A_2 ninki de, Çizelge II.5 e,

$$\Omega = \prod_i \frac{2!}{(2-N_i)!N_i!} \tag{2.98}$$

bağıntısı uygulanarak bulunur. İşlem yapılırsa $\Omega_2(4) = 14$ olacaktır. O halde A sisteminin başlangıçtaki girilebilir durum sayısı $\Omega_0(10) = 28$ dir.

A_1 de tek fermiyon olduğu için etkileşmede 0, 2, 4, 6, 8, 10 birimlik enerji paylaşımının herbirinde girilebilir durum sayısı 2 dir. Yani,

E_1	0	2	4	6	8	10
$\Omega_1(E_1)$	2	2	2	2	2	2

dir. A_2 deki üç fermiyonun girilebilir durumları ise Çizelge II 6 dan yararlanılarak bulunur. Ancak Çizelge II.6 da $E_2 = 0$ birim enerjiye karşı gelen makroskopik durum ile $E_2 = 6$ birim enerji paylaşımına karşı gelen makroskopik durumlardan 7.si tek enerji düzeyinde üç fermiyon içeren düzeyler olarak gözükmektedir. Bu ise Pauli dışarlama ilkesine ters düşer. Bu nedenle Çizelge II.6'da yukarıda anılan makroskopik durumların dışındakiler fermiyonları niteleyen durumlardar. O halde (2.98) bağıntısı bu çizelgeye uygulanırsa aşağıdaki değerler bulunur.

E_2	10	8	6	4	2
$\Omega(E_2)$	76	50	30	14	4

Böylece A sisteminini ısıl etkileşmeden sonraki girilebilir durumlarının sayısı,

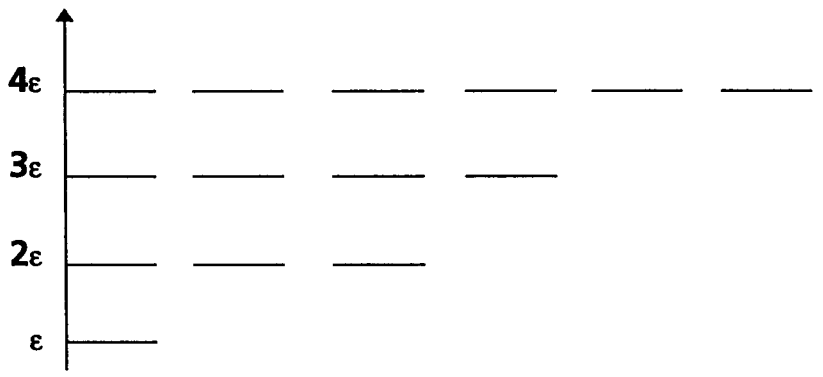
$$\Omega(10) = \sum_{E_1} \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$
$$= 2x76 + 2x50 + 2x30 + 2x14 + 2x4$$
$$= 348$$

dir.

O halde ısıl etkileşme nedeniyle birleşik A sisteminin girilebilir durumlarındaki artış $\Delta\Omega = 348 - 28 = 320$ dir.

2.9 Bölüm Sonu Sorular

1. 5 tane özdeş parçacığı Şekil 2.16 daki enerji düzeylerine, **a)** MB, **b)** BE ve **c)** FD istatistiğine göre yerleştiriniz. Elde edilen her makroskopik durumun istatistiksel ağırlığı ile her enerji düzeyindeki ortalama parçacık sayısını bulunuz. Sistemin toplam enerjisi $\varepsilon_T = 12\varepsilon$ dur.



Şekil 2.16. Beş özdeş parçacığın yerleşeceği enerji düzeyleri.

2. 4 tane ayırdedilemeyen parçacığı, biri tek, öteki 2 katlı çakışık olan iki enerji düzeyine yerleştirerek her enerji düzeyindeki ortalama parçacık sayısını bulunuz. Parçacıklar ayırdedilebilir olsaydı sonuç ne olurdu?

3. Herbirinin çakışma sayısı 3 olan ardışık yedi enerji düzeyine, yedi bozonu $\varepsilon_T = 7\varepsilon$ olacak şekilde yerleştiriniz. İstatistiksel ağırlık ile her enerji düzeyindeki ortalama parçacık sayısını bulunuz.

4. 3. soruyu fermiyonlar için çözünüz:

5. 3. soruyu MB istatistiğine uyan parçacıklar için çözünüz.

6. Altı tane ayırdedilebilen parçacık, herbirinin çakışma sayısı bir, enerji değerleri 0, ε, 2ε olan üç enerji düzeyine yerleştiriliyor.

a) Toplam mikroskopik durum sayısı nedir?

b) 0 enerji düzeyinde 3, ε enerji düzeyinde 2 ve 2ε enerji düzeyinde 1 parçacık varsa istatistiksel ağırlık nedir?

c) İstatistiksel ağırlığın en büyük olduğu dağılım nedir?

d) $\varepsilon_T = 5\varepsilon$ ise toplam istatistiksel ağırlık kaçtır?

7. A_1 sistemi spini 1/2 ve magnetik momenti $2\mu_0$ olan bir spinden ve A_2 de spini 1/2 magnetik momenti μ_0 olan N tane spinden oluşmuştur. Bu iki sistem etkileşmeye bırakıldıkları zaman A_1 deki spin $|\alpha>$ duru-

munda iken A_2 deki n tane spin $|\alpha>$ durumunda olduğuna göre, $P\beta$ / $P\alpha$ oranı nedir?

8. A_1 sistemi spini 1/2 , magnetik momenti μ_o olan bir spinden ve A_2 sisitemi spini 1/2 , magnetik momenti μ_o olan N tane spinden oluşmuştur. Bu iki sistem aynı H magnetik alanı içine yerleştiriliyor ve etkileşmeye bırakılıyor.

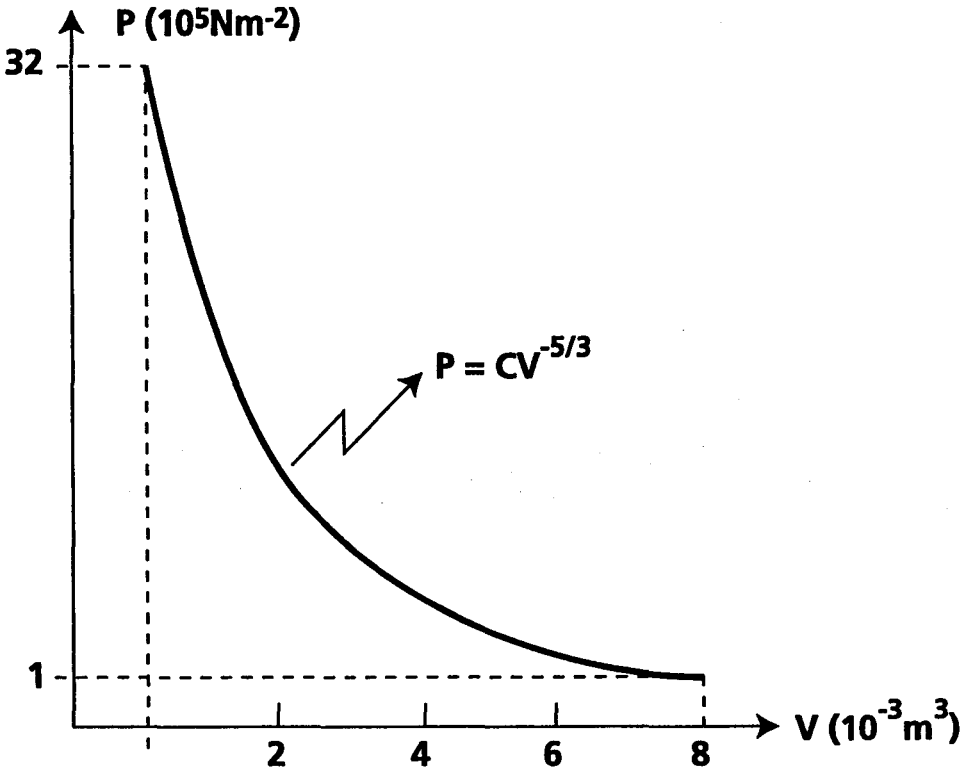
i) A_1 en düşük E_o enerji durumunda iken A_2 de n tane spin $|\alpha>$ durumunda bulunduğuna göre,

ii) A_1, $E_r > E_o$ olan E_r durumunda iken A_2 de $(n + \Delta n)$ tane spin $|\alpha>$ durumunda bulunduğuna göre,

a) Δn için veriler cinsinden bir ifade bulunuz.

b) A_1 ın E_o enerjisinde bulunma olasılığı P_o ve E_r enerjisinde bulunma olasılığı da P_r ise P ise P_o / P_r yi ifade ediniz.

9. Adyabatik süreç içinde olan bir gazın hacmi ile basıncı arasındaki ilişki Şekil 2.17 deki gibidir. Bu süreç boyunca yapılan işi bulunuz.



Şekil 2.17. Adyabatik süreç içinde olan bir gazın PV diyagramı

10. Örnek Çözüm 3 deki soruda enerjileri E ve E + dE aralığında yayılan girilebilir durumları çiziniz. q = 0 ile $q = q_o$ konumlarındaki girilebilir durumlardan hangisi daha büyüktür? Bu sonuç, klasik fizikte: parçacık

denge konumundan öteki konumlara göre daha hızlı geçer olgusuyla uyuşur mu?

11. 9 tane sıfır spinli bozonu, herbirinde üç raf bulunan üç kutaya:

	N_1	N_2	N_3
i)	2	5	2
ii)	3	3	3
iii)	2	3	4

olacak şekilde yerleştirerek istatistiksel ağırlığı bulunuz. Soruyu fermiyonlar için yeniden çözünüz.

12. FD parçacıkları için bulunan istatistiksel ağırlık bağıntısının, $g_i >> N_i$ yaklaşımı altında,

$$\Omega_N = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

değerine ulaşacağını gösteriniz.

13. Altıncı soruyu spinleri sıfır olan bozon parçacıkları için çözünüz.

14. Altıncı soruyu spinleri 1/2 olan fermiyon parçacıkları için çözünüz.

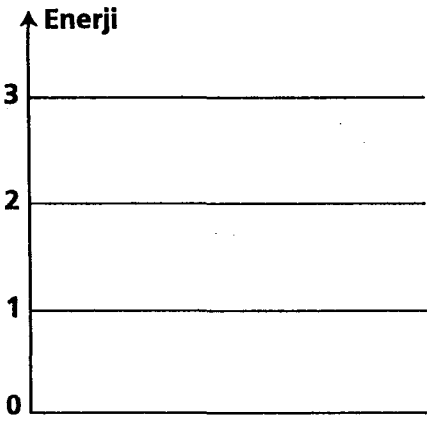
15. Özdeş 4 zarla 6 ya da daha az sayı bulma olasılığı nedir?

16. Şekil 2.18 deki çakışık olmayan dört enerji düzeyine toplam enerji üç birim olacak biçimde üç parçacık yerleştiriliyor. İstatistiksel ağırlığı :

a) MB,

b) Sıfır spinli BE,

c) 1/2 spinli FD parçacıkları için bulunuz.



Şekil 2.18. 16 soru için

III. İSTATİSTİK FİZİKTE ENTROPİ

3.1. Amaç

Gerek klasik termodinamiğin ve gerekse, istatistik fiziğin temel kavramlarından birisi entropidir. Çünkü, entropisi bilinen bir sistemin, sıcaklığı, enerjisi, serbest enerjisi gibi öteki önemli nicelikleri de belirlenebilir. Bu nedenle, istatistik fizikte önce entropi tanımlanır, özellikleri saptanır ve daha sonra da istatistiksel fizik bağıntıları incelenir.

Bu bölüm de önce entropi ele alınacak ve daha sonra da istatistiksel fizik bağıntıları ile termodinamik nicelikler arasındaki ilişkiler kurulacaktır. Böylece fiziksel sistemlerin, sıçaklık, entropi, enerji, basınç gibi bazı özelliklerini makroskopik ölçekte oldukça başarılı bir biçimde tanımlayan ve ölçen klasik termodinamik niceliklerle istatistiksel fizik bağıntıları arasındaki ilişkiler ortaya çıkarılmış olacaktır.

Enerjisi E_1, parçacık sayısı N_1 olan bir A_1 sistemi ile enerjisi E_2, parçacık sayısı N_2 olan başka bir A_2 sistemi yalıtık kapalı bir toplam sistem oluştursun. Sistem yalıtık ve kapalı olduğu için toplam enerji ve toplam parçacık sayısı değişmez kalır. Yani herhangi bir anda

$$E_1 + E_2 = E = \text{Değişmez}$$

ve

$$N_1 + N_2 = N = \text{Değişmez}$$

dir.

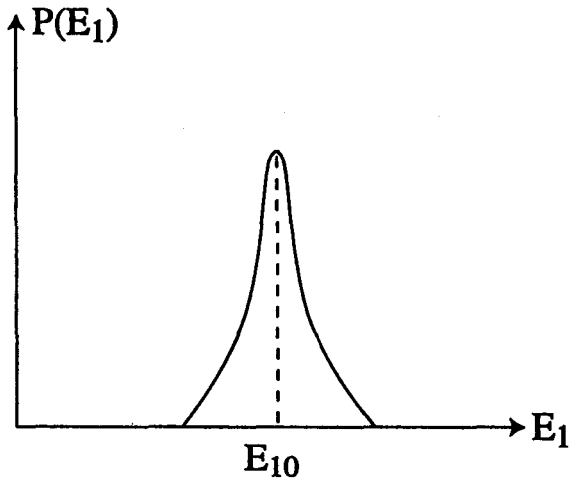
A_1 sisteminin, girilebilir durumlarının sayısı, $\Omega_1(E_1, N_1)$ ve A_2 ninki de $\Omega_2(E_2, N_2)$ olsun. Toplam sistemin girilebilir durumlarının sayısının,

$$\Omega(N,E_1)=\Omega_1(N_1,E_1)\Omega_2(N_2,E-E_1) \tag{3.1}$$

biçiminde yazılabileceğini ve yalnızca A_1 in enerjisi cinsinden ifade edilebileceğini Bölüm II de görmüştük. Böyle bir sistemin bir E_1 enerjisine sahip olma olasılığı (3.1) bağıntısıyla orantılı olacaktır:

$$P(E_1)=C\Omega_1(N_1,E_1)\Omega_2(N_2,E-E_1) \tag{3.2}$$

Genelde $\Omega_1(E_1)$, E_1 in hızla artan bir fonksiyonu olmasına karşın $\Omega_2(E\text{-}E_1)$, E_1 in hızla azalan fonksiyonudur. Bunun sonucu olarak, (3.2) ile verilen olasılık E_1 enerjisinin belli bir değerinde maksimum olur, Şekil 3.1. E_1 in aldığı bu değer en olası değerdir. O halde sistemde $P(E_1)$ in en büyük olma koşulu, bölüm II de verilen (2.52a) bağıntısına göre,



Şekil 3.1. Olasılığın E_1 enerjisine göre değişimi.

$$\left\{\frac{\partial \ln\Omega_1}{\partial E_1}\right\}_{N_1}=\left\{\frac{\partial \ln\Omega_2}{\partial E_2}\right\}_{N_2} \tag{3.3}$$

olacaktır. Burada,

$$\beta_1(E_1)=\left\{\frac{\partial \ln\Omega_1}{\partial E_1}\right\}_{N_1} \tag{3.4}$$

$$\beta_2(E_2)=\left\{\frac{\partial \ln\Omega_2}{\partial E_2}\right\}_{N_2} \tag{3.5}$$

kısaltmaları yapılırsa, $P(E_1)$ in en büyük olma, ya da toplam sistemin olası durumuna yani denge durumuna ulaşma koşulu,

$$\beta_1(E_{10}) = \beta_2(E_{20}) \tag{3.6}$$

olacaktır. Burada E_{10} ve E_{20}, sırasıyla E_1 ve E_2nin en olası değerleridir.

3.2. Entropi ve Sıcaklık

Tanım olarak, **bir sistemin girilebilir durumlarının logaritmasına, o sistemin entropisi** denir ve

$$\sigma(N,E) = \ln\Omega(N,E) \tag{3.7}$$

bağıntısı ile verilir. Buna göre **entropi bir sistemin gelişi güzelliğinin bir ölçüsüdür.** Yani bir sistemin girilebilir durumlarının sayısı ne denli büyükse, entropisiide o denli büyüktür.

Öte yandan, ısıl etkileşme içinde olan iki sistemde, **ısıl denge kurulduğu zaman, birbirine eşit olan niceliğe sıcaklık** adı verilir ve (3.4) ya da (3.5) bağıntısı uyarınca,

$$\beta = \frac{1}{kT} = \left\{\frac{\partial \ln\Omega}{\partial E}\right\}_N \tag{3.8}$$

yazılır. Bu bağıntıdan,

$$\frac{1}{T} = \left\{\frac{\partial k \ln\Omega(E)}{\partial E}\right\}_N = \frac{\partial S(E)}{\partial E} \tag{3.9}$$

yazılabilir. Burada, $k = 1.3807 \times 10^{-23} JK^{-1}$ Boltzmann değişmezidir. Buna göre, fiziksel bir boyut içinde yazılan,

$$S(E) = k \ln\Omega(E) \tag{3.10}$$

bağıntısına sistemin entropisi denir. O halde,

$$S(E) = k\sigma(E) \tag{3.11}$$

yazılır.

(3.9) ile verilen bağıntı, bir makroskopik sistemde, sıcaklık ile entropi arasındaki ilişkiyi vermektedir. Genellikle bir sistemin entropisini, fiziksel boyutu olan bir nicelik biçiminde tanımlamak için,

$$T = 1 / k\beta \tag{3.12}$$

biçiminde yazılan ve **kelvin** olarak ölçülen **mutlak sıcaklık** tanımı yapılmıştır. Sıcaklığın önemli bazı özellikleri şunlardır:

i) Ayrı ayrı denge durumunda olan iki sistem aynı değerdeki bir T sıcaklığı ile belirleniyorsa, bu iki sistem ısıl etkileşmeye bırakıldığı zaman, aralarında enerji alışverişi olmaz. Yani iki sistemin oluşturduğu toplam sistem denge durumundadır. Başka bir değişle sistemler, ısıl etkileşmeye bırakıldıkları zaman, ilk denge durumlarını korurlar.

ii) Ayrı ayrı denge durumunda olan iki sistem farklı T sıcaklığı ile belirleniyorsa, bu iki sistem ısıl etkileşmeye bırakıldıkları zaman aralarında enerji alışverişi oluşur.

iii) (3.7) bağıntısında β niceliği

$$\beta = \frac{1}{kT} = \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E}$$

olarak tanımlanmıştır. Burada, sistemin girilebilir durumlarının sayısı Ω enerjisinin artan fonksiyonu olduğu için,

$$\beta > 0, T > 0 \tag{3.13}$$

olacaktır. Yani **bir sistemin mutlak sıcaklığı pozitif bir sayıdır.**

iv) Bir makroskopik sistemin girilebilir durumlarının sayısı, enerji taban enerji düzeyine göre ölçüldüğü zaman, Kesim 2.4 e göre,

$$\Omega(E) = \Omega(\bar{E}) = aE^{f/2}$$

dir. Burada, a bir sayı ve f de serbestlik derecesidir.

$$\ln \Omega(E) = \frac{f}{2} \ln E + C$$

Elde edilir. $E = E_0 = \bar{E}$ olduğu zaman,

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = f/2\bar{E}$$

olacaktır. Buradan da,

$$kT/2 = \bar{E}/f \tag{3.14}$$

bulunur. Bu demektir ki, ısıl etkileşme içinde olan sistemlerde toplam enerji, sistemler arasında serbestlik derecesi başına düşen ortalama enerji aynı olacak şekilde paylaşılır.

v) Yukarıdaki bağıntıdan,

$$\frac{\partial \beta}{\partial E} = \frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} = -f/2E^2 < 0 \tag{3.15}$$

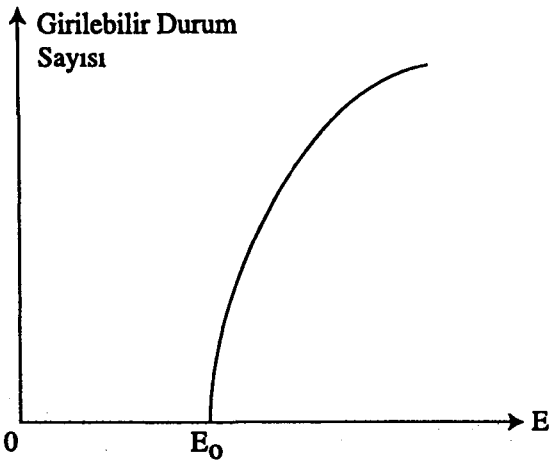
ve

$$\frac{\partial T}{\partial E} > 0 \tag{3.16}$$

bulunur. Buna göre, bir sistemin mutlak sıcaklığı, enerjinin artan fonksiyonudur. Bu bağıntı ısıl etkileşme içinde olan sistemler arasındaki ısı akışının yönünü belirler. Yani, etkileşen sistemlerde ısı akışı daha sıcak sistemden daha soğuk sisteme doğrudur.

3.3 Entropinin Enerjiye Göre Davranışı

Kuantum mekaniksel olarak tanımlanabilen bir sistemde, enerji azaldıkça, sistemin taban enerji durumu olan E_0 enerji düzeyine ulaşılacağını biliyoruz. E_o değerindeki taban enerji düzeyi, (spin kuantum sayısı gözardı edildiği zaman) ya tek enerji durumundan, ya da çok az sayıda enerji durumundan oluşmaktadır. O halde sistemin enerjisi, E_o değerinden daha büyük değerler alarak arttıkça, girilebilir kuantum durumlarının sayısı da artar. Girilebilir durumların enerjiye bağlılığı Şekil 3.2 de görülmektedir.



Şekil 3.2. Girilebilir durumların enerjiye bağlılığı.

Sistemin enerjisi taban enerji değeri olan E_0 a yaklaştığı zaman, şekildeki eğrinin eğimi sonsuza yaklaşır. Buna göre,

$$\left(\frac{\partial \ln\Omega}{\partial E}\right)_{E\to E_0} = \beta \to \infty \tag{3.17}$$

olacaktır. $\beta = 1/kT$ olduğu için, bu durumda T sıcaklığı sıfıra gidecektir. Öte yandan, yine Şekil 3.2. ye göre, sistemin enerjisi E_0 taban enerji durumundan uzaklaştıkça eğrinin eğimi yani β azalacaktır. Oysa, β azalırken T artar. Buna göre, makroskopik bir sistemde entropinin enerjiye göre davranışı şöyle açıklanır. Sistemin enerjisi E_0 taban enerji değerine yaklaştığı zaman,

$$S_0 = k \ln\Omega(E_0) \tag{3.18}$$

olmak üzere,

$$E \to E_0,\ T \to 0,\ S \to S_0$$

dir. Ancak, E_0 enerji degerindeki taban enerji düzeyi çok az sayıda enerji durumundan oluştuğu için,

$$E \to E_0,\ T \to 0,\ S \to 0 \tag{3.19}$$

diyebiliriz.

Girilebilir durumların ve ona bağlı olarak entropinin, sistemin enerjisinin artan fonksiyonu olması, toplam enerjisi üstten sınırlanmış spin sistemi gibi makroskopik sistemler için geçerli değildir. Bu tip sistemlerde enerji, toplam enerjiyi geçmeyecek biçimde, arttıkça sistemin girilebilir durumlarının sayısı artmaz ve belli bir enerji değerinden sonra, (3.13) bağıntısının tersine,

$$\beta < 0, \; T < 0 \tag{3.20}$$

olur. Bu sonuç kesim 3.8 de incelenecek olan **negatif mutlak sıcaklık** kavramını doğurur. Ancak negatif mutlak sıcaklık daha düşük bir sıcaklık olarak algılanmamalıdır.

3.4. Entropinin Artma Eğilimi Göstermesi

Entropi tanımını gözönüne aldığımız zaman, ısıl etkileşme içinde olan herhangi iki sistemde entropinin artma eğilimi göstereceğini bekleyebiliriz. Böyle bir beklentinin gerçekleşmesi için, sistemlerin ilk E_1 ve E_2 enerji değerlerine karşı gelen toplam girilebilir durumlarının sayısı $\Omega_1(E_1)\,\Omega_2(E_2)$ nin, enerjinin E_{10} ve E_{20} biçiminde paylaşıldığı duruma karşı gelen $\Omega_1(E_{10})\,\Omega_2(E_{20})$ değerinden küçük olması gerekir. Oysa sistemin en olası durumu, $\Omega_1\Omega_2$ girilebilir durumlarının sayısının en büyük olduğu durumudur. Böylece toplam sistemde, ısıl etkileşme sonucu, en olası durum oluştuğu zaman,

$$\Omega_1(\text{son})\,\Omega_2(\text{son}) \geq \Omega_1(\text{ilk})\,\Omega_2(\text{ilk}) \tag{3.21}$$

olacaktır. Bu bağıntının her iki yanın logaritması alınır ve k ile çarpılırsa,

$$S_1(\text{son}) + S_2(\text{son}) \geq S_1(\text{ilk}) + S_2(\text{ilk}) \tag{3.22}$$

elde edilir. Buna göre, **ısıl etkileşmeye bırakılan iki sistemde entropi artma eğilimi gösterir** denir. Yukarıdaki bağıntıda eşitlik, yalnız ve yalnız etkileşme içinde olan iki sistemin ilk sıcaklıklarının birbirine eşit olduğu durumda geçerlidir.

3.5. Kapalı Bir Sistemde Entropinin Artma Eğilimi Göstermesi

Daha önce tanımlandığı gibi, kapalı bir sistemde hem parçacık sayısı, hem de toplam enerji değişmez kalır. Buna ek olarak, sistemin hacmini ve sistemi kesimlere ayıran bölmelerin yapısının zamanla değişmediğini varsayalım. O halde böyle bir kapalı sistemin toplam girilebilir durumlarının sayısı zamandan bağımsız olacaktır. Böylece bu tür bir sistemin entropisi, tanım gereği, değişmez kalacaktır.

O halde **kapalı bir sistemde entropi artma eğilimi gösterir** demenin anlamı nedir? Bu soruyu tartışmak için toplam enerjisi E ve toplam parçacık sayısı N olan bir sistemi herhangi bir bölme ile, ısıl etkileşme içinde olan, iki kesime bölelim. Bir kesimin enerjisi E_1 girilebilir durumların sayısı $\Omega_1(E_1)$ ve ikinci kesiminkiler de $(E\text{-}E_1)$, $\Omega_2(E\text{-}E_1)$ olsun.

Sistemin, bu koşullar altındaki girilebilir durumlarının sayısı,

$$\Omega_1(E_1)\Omega_2(E-E_1)$$

olacaktır. Kuşkusuz, sistemin toplam girilebilir durumlarının sayısı E_1 enerjisinin alacağı değerlere bağlı olacaktır. O halde toplam girilebilir durumların sayısı, yukarıdaki bağıntının E_1 üzerinden toplanması ile bulunur:

$$\Omega(E_1)=\sum_{E_1}\Omega_1(E_1)\Omega_2(E-E_1) \tag{3.23}$$

Böylece sistemin entropisi,

$$S(E)=k\ln\sum_{E_1}\Omega_1(E_1)\Omega_2(E-E_1) \tag{3.24}$$

olacaktır. Öte yandan, Bölüm II de elde edilen (2.95) bağıntısı uyarınca,

$$\Omega(E)=\left\{\Omega_1(E_1)\Omega_2(E-E_1)\right\}_{mak}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-2N\delta^2/N_iN_2}d\delta \tag{3.25}$$

yazılır. Burada, $N_1 = N_2 = N/2$ alınırsa,

$$\int_{-\infty}^{\infty}e^{-8\delta^2/N}d\delta=\left\{\pi N/8\right\}^{1/2}$$

bulunur. Buna göre,

$$\Omega(E)=\left\{\Omega_1(E_1)\Omega_2(E-E_1)\right\}_{mak.}\left\{\frac{\pi N}{8}\right\}^{1/2} \tag{3.26}$$

yazılır. O halde sistemin entropisi,

$$S(E)=k\left\{\ln\Omega_1(E_1)\Omega_2(E-E_1)\right\}_{mak.}+(1/2)k\ln(\pi N/8)$$

olacaktır. Burada ikinci terim, birinci terim yanında çok küçük olduğu için,

$$S(E)=k\left\{\ln\Omega_1(E_1)\Omega_2(E-E_1)\right\}_{mak.} \tag{3.27}$$

yazılır.

Kapalı sistem için yukarıda ileri sürdüğümüz zamandan bağımsız koşul nedeni ile hem (3.24) hem de (3.27) eşitlikleri ile verilen entropi zamandan bağımsızdır. Ancak sağ duyumuz **kapalı bir sistemde entropi, ya değişmez kalır ya da zamanla değişir** der.

(3.27) ile tanımlanan entropi kapalı sistemin en olası durumuna karşı gelmektedir. Başka bir değişle, entropinin bu tanımı, sistemde toplam enerjinin en olası dağılımına, ya da iki kesim arasında en olası paylaşımına karşı gelir. O halde sistemin toplam enerjisinin, iki kesim arasında herhangi bir rastgele paylaşımına da bir entropi karşı gelebilir. Tanım olarak enerjinin, sistemin iki kesimi arasında E_1 ve $(E-E_1)$ gibi rastgele paylaşılmasına karşı gelen entropiye, **genelleştirilmiş entropi** denir ve

$$S_g = k \ln \Omega_1(E_1)\Omega_2(E-E_1) \tag{3.28}$$

bağıntısı ile ifade edilir. Kuşkusuz, sistem denge durumuna ulaştığı zaman Sg de en büyük değerine ulaşır. Bu değer, (3.24) ile verilen entropi değerine çok yakındır. Bu durumun dışında genelleştirilmiş entropi (3.24) deki entropiden daha küçük olabilir.

Böylece kapalı bir sistemin entropisi için aşağıdaki sonuca ulaşılır: Eğer iki sistem herhangi bir anda en olası durumunda değilse, genelleştirilmiş entropi artacak şekilde, sistemin durumu zamanla değişir.

Bu durum Bölüm II de incelenen temel postülatlar gözönüne alınarak açıklanabilir. Bir sistemin girilebilir durumlarının tümü eşit olasılıklıdır. Bu nedenle kapalı bir sistem, toplam E enerjisi iki kesim arasında (burada sözüedilen iki kesimden birine küçük bir sistem ve ötekine de bir ısı deposu gözü ile bakılabilir) paylaşılacak şekilde tüm girilebilir durumlarda bulunabilir.

Genelleştirilmiş entropi, sistemin iki kesimi arasındaki ısıl etkileşmeden kaynaklanan enerji değişimindeki rastgele dalgalanmalardan ötürü artacaktır. Acaba Sg deki böyle bir dalgalanmanın gözlenebilme şansı var mıdır?

İkinci Bölüm de Örnek Çözüm 6 da ulaştığımız sonuca göre, Sg deki böyle bir dalgalanmanın, değil bir insanın ömrü, evrenin toplam yaşı içinde bile, gözlenebilme şansı yoktur. O halde, gözlenemeyen dalgalanmalar dışında Sg, değişmez kalır ve genelde (3.27) bağıntısı ile verilen entropi değerine eşittir.

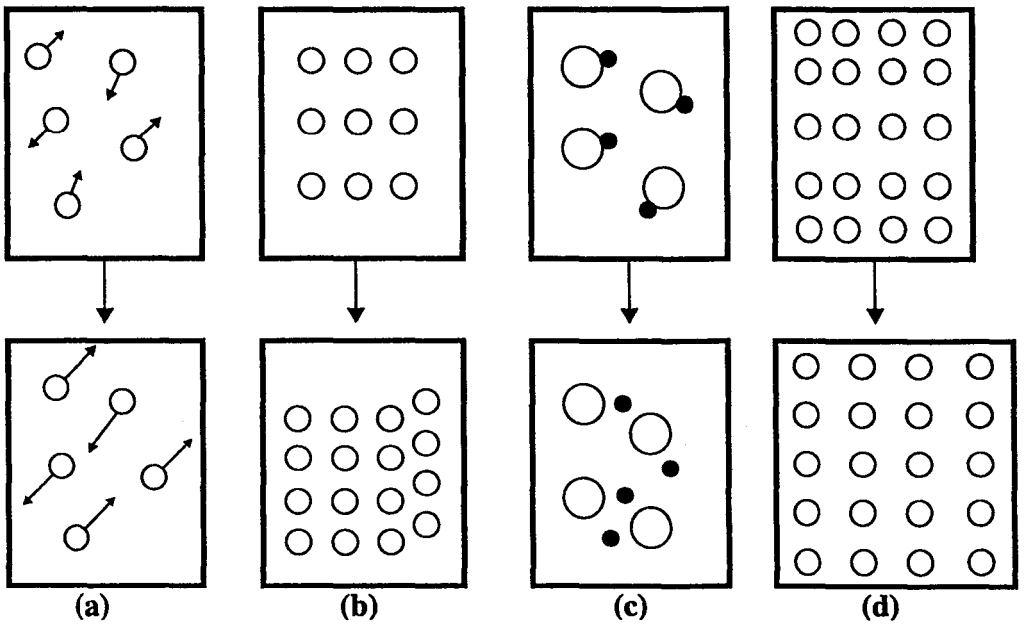
Öte yandan sistemi, en olası durumundan oldukça farklı bir durumda olacak şekilde hazırladığımızı varsayalım. Örneğin bir oda içindeki gaz moleküllerini ele alalım. Odanın bir kesimini soğutarak, o kesimde molekül başına düşen ortalama enerjiyi azaltırken, öteki kesimde de benzer işlemle molekül başına düşen ortalama enerjiyi arttırabiliriz. Bu durum sistemin ilk durumunu oluşturur. Eğer bu iki kesim arasında etkileşmeye izin verirsek, oda kısa süre içinde her iki kesimdeki moleküller için molekül başına düşen ortalama enerji eşit olacak şekilde en olası durumuna ulaşır.

Bu örnekte sistemin iki kesimi arasında etkileşmeye izin verildikten sonra genelleştirilmiş entropi artmaya başlar ve sonunda sistem en olası durumuna ya da ona yakın bir duruma ulaşır. İşte bu olayda genelleştirilmiş entropinin artması, kapalı bir sistemde entropinin artması anlamına gelmektedir. Ayrıca sistemin en olası durumundan ayrılarak bir süre sonra yeniden ilk durumuna ulaşması gibi bir olay hiçbir zaman gözlenemez.

O halde kapalı bir sistemde entropinin artma eğilimi göstermesi, gerçekte sistemin başlangıçta en olası durumundan çok farklı bir durumda hazırlanması ve sonra da bu durumu yaratan zorlayıcı etkenin ortadan kalkmasıyla, fiziksel bir anlam kazanır. Sonuç olarak enerjisi ve parçacık sayısı değişmez kalan bir sistemde entropi değişmez kalır. Güneş sürekli olarak enerji saldığı için kapalı bir sistem gibi düşünülemez. Bunun sonucu olarak güneşin entropisi giderek azalıyor diyebiliriz. Oysa dünyamız bir yandan enerji salarken öte yandan da enerji soğurur. Bu nedenle dünyamızın entropisinin azaldığını ya da arttığını söylemek oldukça zordur.

Ayrıca, genel fizikteki bazı kuramlara, örneğin **Büyük Patlama** kuramına göre, evrenin genişlediği varsayılırsa evrenin entropisinin giderek arttığı söylenebilir. Bununla birlikte eğer, evren giderek biraraya toplanıyor yani sıkışıyorsa entropisi de azalıyor demektir.

Sonuç olarak denilebilir ki, **a)** bir kapalı sistemin, **b)** farklı sıcaklıklarda bulunan ve ısıl etkileşme içine giren sistemlerin entropisi daima artma eğilimi gösterir. Genelde, bir sistemde entropinin artması için gerekli olan süreçlerden bazıları Şekil 3.3 de verilmiştir.

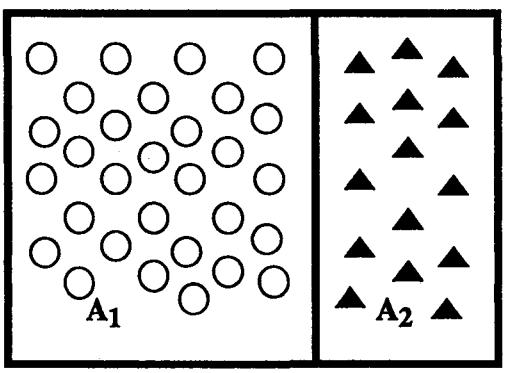


Şekil 3.3. Bir makroskopik sistemde entropinin artmasına neden olan süreçler. a) Enerji aktarımı, b) Parçacık aktarımı, c) Moleküllerin ayrıştırılması, d) Hacmin genişletilmesi.

Entropiyi artırmak için sisteme, Şekil 3.3a ve Şekil 3.3b de sırasıyla, enerji ve parçacık eklenmiştir. Oysa aynı amaç için Şekil 3.3c de moleküller ayrıştırılmış ve şekil 3.3d de de sistemin hacmi arttırılmıştır.

3.6. Genel Etkileşme İçindeki Sistemlerde Entropi

Hem ısıl, hem de mekanik etkileşme içinde olan sistemlere verilebilecek en basit örnek Şekil 3.4 deki sistemdir. Burada, kap içindeki piston hem ısıl iletkenliği olan, hem de hareket edebilen bir yapıya sahiptir. A_1 sistemi, E_1 enerjisi ve χ_α gibi bir dış parametre ile belirlensin. O halde girilebilir durumların sayısı $\Omega_1(E_1, \chi_\alpha)$ olacaktır. Aynı şekilde A_2 sistemi de, $E_2 = E - E_1$ enerjisi ve χ_β gibi dış parametresiyle belirlenmesin.



Şekil 3.4. Genel etkileşme içinde olan bir sistem.

A_1 ve A_2 sistemleri mekanik etkileşme içine girdikleri zaman A_2 nin χ_β dış parametresinin alacağı değerler, A_1 in dış parametresi olan χ_α nın alacağı değerler cinsinden belirlenebilir. Buna göre, A_1 ve A_2 nin oluşturduğu toplam sistemin girilebilir durumları, E_1 ve χ_α nın fonksiyonu olarak incelenebilir ve $E_1 \equiv E_1 \equiv E_0$ ve $\chi \equiv \chi_\alpha \equiv \chi_{\alpha o}$ değerlerinde en büyük değerine ulaşır.

O halde, yarı-durgun bir süreç boyunca A_1 sistemi bir (E, χ_α) denge durumundan, başka bir $(E_1 + dE_1, \chi_\alpha + d\chi_\alpha)$ denge durumuna ulaştığı zaman, A_1 sisteminin girilebilir durumlarındaki değişim:

$$d\ln\Omega_1 = \frac{\partial \ln\Omega_1}{\partial E_1} d\bar{E}_1 + \sum_\alpha \frac{\partial \ln\Omega_1}{\partial \chi_\alpha} d\bar{\chi}_\alpha \qquad (3.29)$$

olacaktır. Ya da,

$$d\ln\Omega_1 = \beta_1 \left\{ d\bar{E}_1 + \sum_\alpha \bar{Y}_\alpha d\,\bar{\chi}_\alpha \right\} \tag{3.30}$$

olarak yazılır. Burada toplama içindeki terim $\bar{Y}\alpha$ genelleştirilmiş kuvvet tarafından yapılan toplam işi belirler. Bunu dw_1 ile gösterirsek,

$$\begin{aligned} d\ln\Omega_1 &= \beta_1 \left[d\bar{E}_1 + dW_1 \right] \\ &= \beta_1 dQ_1 \\ &= dQ_1 / kT_1 \end{aligned} \tag{3.31}$$

bağıntısı elde edilir. dQ_1, süreç boyunca A_1 sisteminin soğurduğu ısıyı ve T_1 de sıcaklığını göstermektedir. Bu bağıntıyı değişik bir biçimde yazıp, entropinin (3.9) daki tanımı kullanırsa,

$$\begin{aligned} dQ_1 &= d\bar{E}_1 + dW_1 \\ &= T_1 dS_1 \end{aligned} \tag{3.32}$$

elde edilir. Bu bağıntıya, klasik termodinamikte, **genel termodinamik bağıntı** adı veriliri. Buradan,

$$dS_1 = \frac{dQ_1}{T_1} \tag{3.33}$$

bulunur. Demek ki, bir sistemin dış parametresi yarı-durgun bir süreç boyunca değiştiği zaman, entropisindeki değişim süreç boyunca soğurulan ısıya bağlıdır.

Şekil 3.4 deki sistemde, dış parametre sistemin hacmidir. O halde A_1 sisteminin hacmi V_1 ise, toplam sistemin girilebilir durumlarının sayısı,

$$\Omega(E_1, V_1) = \Omega_1(E_1, V_1)\Omega_2(E - E_1, V - V_1)$$

olacaktır. Bu bağıntıdan,

$$\ln\Omega(E_1, V_1) = \ln\Omega_1(E_1, V_1) + \ln\Omega_2(E - E_1, V - V_1)$$

yazılır. O halde toplam sistemin entropisi,

$$S = S_1 + S_2 \tag{3.34}$$

olacaktır.

Şimdi böyle bir sistemin entropisinin en büyük değere ulaşma koşulunu arayalım. Bu değer kuşkusuz,

$$d\ln\Omega(E_1,V_1)=d\ln\Omega_1(E_1,V_1)+d\ln\Omega_2(E-E_1,V-V_1)=0 \qquad (3.35)$$

koşulunun sağlanmasına bağlıdır. Burada,

$$d\ln\Omega_1(E_1,V_1)=\frac{\partial\ln\Omega_1}{\partial E_1}dE_1+\frac{\partial\ln\Omega_1}{\partial V_1}dV_1 \qquad (3.36)$$

yazılır. Öte yandan (3.31) bağıntısının birinci satırından,

$$\begin{aligned} d\ln\Omega_1(E_1,V_1)&=\beta_1 d\bar{E}_1+\beta_1 dW_1 \\ &=\beta_1 d\bar{E}_1+\beta_1\bar{P}_1 dV_1 \end{aligned} \qquad (3.37)$$

yazılır. Burada P_1, A_1 sistemi tarafından uygulanan ortalama basınçtır.

A_2 sisteminin enerjisi E_2 ve hacmi de V_2 ise, yukarıdaki bağıntıya benzer biçimde,

$$d\ln\Omega_2(E_2,V_2)=\beta_2 d\bar{E}_2+\beta_2\bar{P}_2 dV_2 \qquad (3.38)$$

yazılır. P_2, A_2 sisteminin basıncıdır. Toplam sistemde $E_1 + E_2 = E$ ve $V_1 + V_2 = V$ olduğundan $dE_1 = -dE_2$ ve $dV_1 = -dV_2$ olacaktır. Buna göre,

$$d\ln\Omega_2(E_2,V_2)=-\left[\beta_2 d\bar{E}_2+\beta_2\bar{P}_2 dV_2\right] \qquad (3.39)$$

yazılır. (3.37) ve (3.39) bağıntıları, (3.35) bağıntısında yerlerine konursa, entropinin en büyük değerine ulaşması için gerçekleşmesi gerekli koşulun,

$$\begin{aligned} \beta_1&=\beta_2 \\ \beta_1\bar{P}_1&=\beta_2\bar{P}_2 \end{aligned} \qquad (3.40)$$

olduğu bulunur. O halde, hem ısıl hem de mekanik etkileşme içinde olan iki sistemin oluşturduğu toplam sistemde girilebilir durumların sayısının ya da entropinin en büyük değere sahip olması için, **a) sıcaklıklarının, b) basınçlarının birbirine eşit olması gerekir.** Yani,

$$T_1=T_2\ ,\ \bar{P}_1=\bar{P}_2 \qquad (3.41)$$

olmalıdır. Başka bir değişle, genel etkileşme içinde olan sistemlerde ısıl dengenin

kurulması için sıcaklıkların ve mekanik dengenin kurulması için de basınçların birbirine eşit olması gerekir.

3.7. Kimyasal Potansiyel

Bölüm II de, A_1 ve A_2 gibi iki sistem arasında enerji değişimi yanında parçacık değişimine de izin verildiği zaman, toplam sistemin dengede olabilmesi için gerekli koşullardan birinin de (2.52.) ile verilen,

$$\frac{1}{\Omega_1}\left\{\frac{\partial\Omega_1}{\Omega N_1}\right\}_{\bar{E}_1} = \frac{1}{\Omega_2}\left\{\frac{\partial\Omega_2}{\Omega N_2}\right\}_{\bar{E}_2}$$

eşitliğinin olduğunu bulmuştuk.

Bu bağıntıdan yararlanılarak tanımlanan,

$$-\mu\beta = \frac{1}{\Omega}\left\{\frac{\partial\Omega}{\partial N}\right\}_{\bar{E}} \tag{3.42}$$

eşitliğine bir makroskopik sistemin **kimyasal potansiyeli** denir. Kimyasal potansiyel,

$$-\mu\beta = \left\{\frac{\partial \ln\Omega}{\partial N}\right\}_{\bar{E}} = \left\{\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right\}_{\bar{E}} \tag{3.43}$$

gibi değişik biçimlerde de yazılabilir. Ayrıca $S = k\sigma$ olduğu için,

$$-\frac{\mu}{T} = \left\{\frac{\partial S}{\partial N}\right\}_{\bar{E}} \tag{3.44}$$

yazılabilir.

Kimyasal potansiyelin bu biçimdeki tanımına göre, aralarında enerji ve parçacık değişimi olan iki sistem, ortak bir T sıcaklığında ısıl denge durumunda ise,

$$-\frac{\mu_1}{T} = -\frac{\mu_2}{T}\ ; \qquad \mu_1 = \mu_2 \tag{3.45}$$

dir. Başka bir değişle, aralarında enerji ve parçacık değişimi olan iki sistem, ısıl denge durumunda ise sıcaklıkları ve kimyasal potansiyelleri birbirine eşittir.

Tıpkı ısıl etkileşme içinde olan iki sistemde daha sıcak olan sistemden daha soğuk olan sisteme doğru ısı akışı olduğu gibi; aralarında parçacık akışına izin verilen iki sistemde de kimyasal potansiyeli büyük olan sistemden kimyasal potansiyeli küçük olan sisteme doğru parçacık akışı olur. Bunu göstermek için T sıcaklığına ulaşmış A_1 , A_2 gibi iki sistem alalım ve A_1 sisteminden dN kadar parçacığı A_2 sistemine yolladığımızı varsayalım. Toplam sistemin entropisindeki değişme,

$$\begin{aligned} d\sigma &= d\sigma_1 + d\sigma_2 \\ &= -\left\{\frac{\partial \sigma_1}{\partial N_1}\right\}_{\bar{E}_1} dN + \left\{\frac{\partial \sigma_2}{\partial N_2}\right\}_{\bar{E}_2} dN \\ &= \frac{1}{kT}\left[\mu_1 - \mu_2\right] dN \end{aligned} \tag{3.46}$$

olacaktır. Burada toplam sistemin entropisindeki değişme, $d\sigma > 0$ olması için $\mu_1 > \mu_2$ olmalıdır.

Farklı yapıda, O_2, H_2,CO_2,H_2O gibi moleküllerden oluşan bir karışımda, her molekül için ayrı bir kimyasal potansiyel tanımı yapılabilir. Bu durumda, kimyasal potansiyeli tanımlanacak olan molekül grubunu r ve geri kalan molekül gruplarını da q indisi ile gösterirsek, r molekül grubunun kimyasal potansiyeli,

$$\mu_r = -kT\left(\frac{\partial \sigma}{\partial N_r}\right)_{\bar{E},q} \tag{3.47}$$

olacaktır. Burada $\bar{E}$, σ ve T, sırasıyla, karışımın ortalama enerjisi, girilebilir durumlarının logaritması ve sıcaklığıdır.

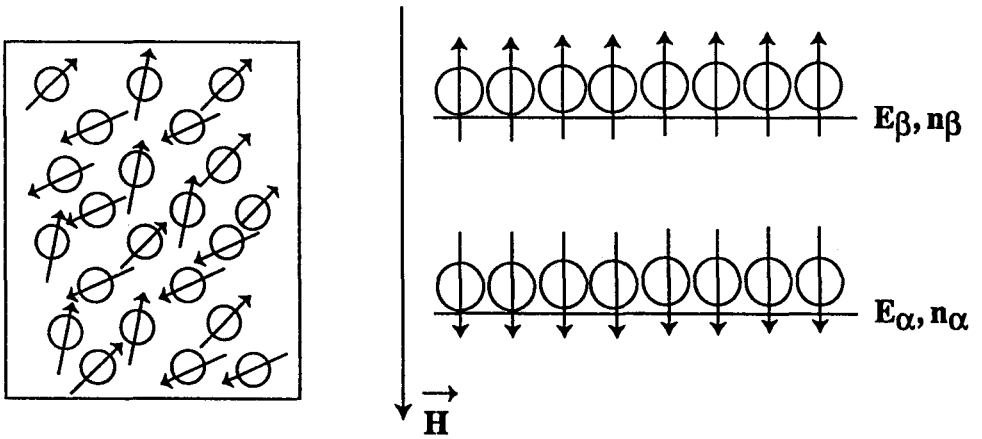
Bir sistem için kimyasal potansiyel, tıpkı sıcaklık gibi çok önemli bir kavramdır ve sistemin mikroskopik özellikleri gözönüne alındığı zaman, parçacık başına düşen girilebilir durumların sayısının ölçüsünü verir. Klasik Termodinamikte ise parçacık sayısı başına düşen entropinin ölçüsünü belirler.

3.8. Negatif Mutlak Sıcaklık

Girilebilir durumlarının sayısı, enerjisinin artan fonksiyonu olan herhangi bir makroskopik sistemin mutlak sıcaklığının daima pozitif bir sayı olduğunu, daha önceki Kesimlerde göstermiştik.

Oysa bazı makroskopik sistemlerde girilebilir durumların sayısı enerjinin artan fonksiyonu değildir. Yani bazı sistemlerde girilebilir durumların sayısı enerji arttıkça, önceleri artar, belli bir maksimum değere ulaşır ve sonra yeniden azalır. Bunun tipik bir örneğini, Örnek Çözüm II.5 de, bir H magnetik alanı içine yerleştirilmiş, herbirinin spini 1/2 ve magnetik momenti μ_o olan, N tane spinin oluşturduğu bir magnetik sistemin girilebilir durumlarının sayısını incelerken görmüştük.

Şimdi o örneği yeniden ele alarak girilebilir durumlarının sayısı enerjisinin artan fonksiyonu olmayan bir magnetik sistemde, mutlak sıcaklığın nasıl bir davranış içinde olduğunu araştıralım. Şekil 3.5 de görüldüğü gibi, herbirinin spini1/2 ve magnetik momenti μ_o olan N tane protondan oluşan bir sistem H magnetik alanı içine yerleştirildiği zaman, potonlardan n_α tanesi magnetik alanla aynı yönde ve n_β tanesi de ters yönde yönelirler.



Şekil 3.5. Bir proton sisteminin H magnetik alanı içindeki yönelmesi.

Böyle bir sistemin girilebilir durumlarının sayısı, Örnek Çözüm II.5 de bulunmuştu. O bağıntıda,

$$N = n_\alpha + n_\beta \tag{3.48a}$$

ve

$$E = \mu_o (n_\beta - n_\alpha) H \tag{3.48b}$$

tanımlarını kullanarak, $\ln\Omega$ doğrudan enerjinin fonksiyonu olarak yazılabilir:

$$\ln\Omega(E) = N\ln N - \frac{\mu_o NH - E}{2\mu_o H}\ln\left\{\frac{\mu_o NH - E}{2\mu_o H}\right\} - \frac{\mu_o NH + E}{2\mu_o H}\ln\left\{\frac{\mu_o NH + E}{2\mu_o H}\right\} \tag{3.49}$$

Protonların tümü α durumunda olduğu zaman, $n_\alpha = N$, $n_\beta = 0$ ve $E = -\mu_o NH$ olduğu için,

$$\ln\Omega(-\mu_o NH) = 0$$

dır. Aksine, $n_\alpha = 0$, $n_\beta = N$ olduğu zaman, $E = \mu_o NH$ olduğu için,

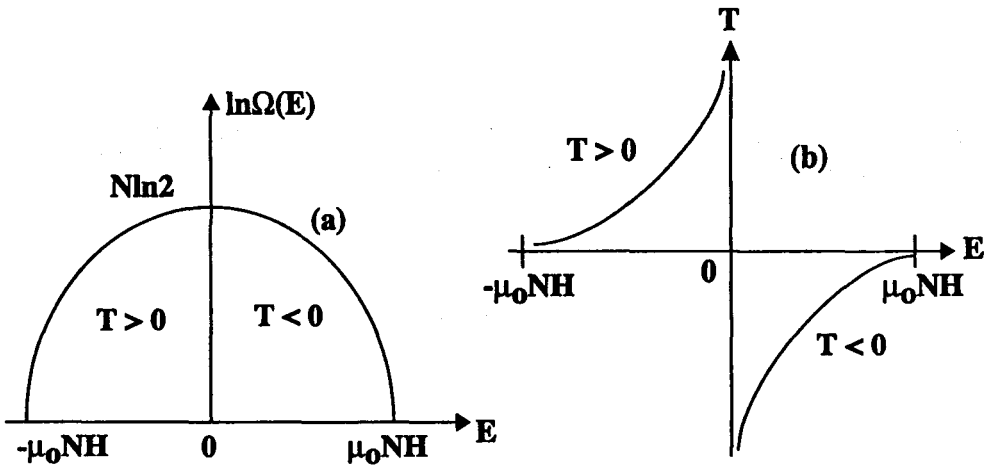
$$\ln\Omega(\mu_o NH) = 0$$

bulunur. Görülüyor ki sistemin enerjisi, $\pm \mu_o NH$ gibi bir değer aldığı zaman, girilebilir durumlarının sayısı yalnızca birdir.

Öte yandan protonların yarısı α ve yarısı da β durumunda olduğu zaman, $n_\alpha = n_\beta = N/2$ ve $E = 0$ olduğu için,

$$\ln\Omega(E) = \ln 2$$

dir. O halde lnΩ(E) nin enerjinin fonksiyonu olarak değişimi Şekil 3.6 daki gibi olacaktır. Şekle göre, proton sisteminin enerjisi, $-\mu_o NH$ gibi bir değerden başlayarak önce sıfır ve sonrada $+\mu_o NH$ değerine kadar arttırıldığı zaman, girilebilir durumların sayısı da en küçük değeri olan birden başlayarak artacak Nln2 gibi bir maksimum değere ulaşacak ve sonra yeniden bir değerini alacak şekilde azalacaktır.



Şekil 3.6. a) Girilebilir durumların, b) Sıcaklığın enerjiye bağlılığı.

(3.49) bağıntısı, (3.9) bağıntısı ile verilen mutlak sıcaklık tanımında kullanılırsa, proton sisteminin mutlak sıcaklığının enerjiye bağlılığı bulunabilir. Bu bağıntı,

$$T(E)=\frac{2\mu_o H/k}{\ln\left\{\frac{\mu_o NH-E}{\mu_o NH+E}\right\}} \qquad (3.50)$$

dir. Protonların tümü α durumunda oldukları zaman $n_\alpha = N$, $n_\beta = 0$ ve $E = -\mu_o NH$ olduğu için,

$$T(-\mu_o NH) = +0$$

bulunur. Aksine protonların tümü β durumunda oldukları zaman,

$n_\alpha = 0$, $n_\beta = N$ ve $E = \mu_o NH$ olduğu zaman,

$$T(\mu_o NH) = -0$$

bulunur. Öte yandan protonların yarısı α, yarısı da β durumunda ise $n_\alpha = n_\beta = N/2$ ve $E = 0$ olacağı için,

$$T(0) = \infty$$

olacaktır. Buna göre proton sisteminin mutlak sıcaklığının enerjiye göre değişimi Şekil 3.6b de görüldüğü gibidir. Şekle göre proton sisteminde enerji, $-\mu_o NH$ değerinden başlayarak önce sıfır ve sonra enerjinin üst limiti olan $+\mu_o NH$ değerine ulaşacak biçimde değiştiği zaman, mutlak sıcaklıkta,

$+0, \ldots\ldots, +\infty, \quad -\infty, \ldots\ldots, -0$

aralığında değişecektir.

O halde, bu incelemede örnek olarak ele aldığımız proton gibi, enerjisi üstten sınırlanmış bir makroskopik sistemde enerjinin son yarısına karşı gelen sıcaklığı **negatif mutlak sıcaklık** denir. Negatif mutlak sıcaklık, daha düşük bir sıcaklık anlamına gelmemelidir. Negatif mutlak sıcaklık, sistemin üst enerji durumundaki spin sayısının, alt enerji durumundakinden daha büyük olduğunu gösteren bir kavramdır.Bu nedenle, negatif mutlak sıcaklık, pozitif mutlak sıcaklıktan daha büyük enerjiye karşı gelir. Bu demektir ki, nefatif mutlak sıcaklıktaki bir sistem, pozitif mutlak sıcaklıktaki bir sistemden daha sıcaktır. Başka bir deyişle, negatif mutlak sıcaklıktaki bir sistem, pozitif mutlak sıcaklıktaki ile ısıl etkileşmeye bırakıldığı zaman, ısıl dengenin kurulması için gerekli olan enerji akışı, negatif mutlak sıcaklıktaki sistemden pozitif mutlak sıcaklıktakine doğru olur.

Negatif mutlak sıcaklık, üst enerji durumundaki spin sayısının, taban enerji durumundakinden fazla olması demek olduğu için bir proton sistemini negatif mutlak sıcaklıktaki bir sistem olarak hazırlamanın bir yolu, üzerine uygulanan mag-

netik alanın yönünü ters çevirmektir. Ancak üst enerji durumundaki spinler, kendiliğinden oluşan geçişler nedeni ile enerjilerini salarak alt enerji durumuna geçerler. Böylece proton sistemi kısa sürede, pozitif mutlak sıcaklıklı bir sistem durumuna döner. O halde negatif mutlak sıcaklıklı bir sistemin uzun süre bu durumda kalması için kendiliğinden oluşan geçişlerin son derece yavaş bunun içinde spinlerle örgü arasındaki etkileşmenin son derece zayıf olması gerekir.

Pratikte son derece zayıf olan sinyallerin yükseltilmesi ve gözlenmesi işlemlerinde kullanılan ve **MASER** (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation) ve **LASER** (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) adıyla anılan kaynakların temel ilkesi negatif mutlak sıcaklığa dayanmaktadır.

3.9. Bir Makroskopik Sistemin Isı Sığası

Sıcaklığı T, dış parametresi x olan bir makroskopik sistem düşünelim. Sistemde x ile gösterilen dış parametre hacim ya da basınç olabilir. Böyle bir sisteme, x dış parametresini değişmez bırakarak, bir dQ ısısını aktardığımızı varsayalım. Bu durumda sistemin sıcaklığındaki dT değişimi, sistemin yapısına, dış parametrenin özelliğine ve T sıcaklığının kendisine bağlı olacaktır.

Bu özellikleri içine alan ve

$$C_x = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_x \tag{3.51}$$

biçiminde tanımlanan C_x niceliğine bu makroskopik sistemin **ısı sığası** denir. Burada x indisi, dış parametrenin değişmediğini göstermektedir. O halde bir sistemin dış parametresi değişmez kalırken, soğurabileceği ısı, onun sıcaklığındaki değişimle orantılıdır.

Sistemde dış parametreler değişmedği için, dQ ısısının aktarılması sırasında bir iş yapılmayacaktır. Bu nedenle $dQ = d\bar{E}$ olacağı için ısı sığası,

$$C_x = \left(\frac{d\bar{E}}{dT}\right)_x \tag{3.52}$$

olarak da yazılabiir. Her iki tanımdan da görüldüğü gibi ısı sığası, enerji/sıcaklık boyutunda bir niceliktir ve J/K birimiyle ölçülür.

Makroskopik bir sistemde $\partial E / \partial T > 0$ olduğu için ısı sığası pozitif bir sayıdır.

Sistemin soğurduğu ısı miktarı, sistemin madde miktarına bağlıdır. O halde, madde miktarı başına soğurulan ısı, o sistemin **öz ısısı** olacaktır. Yani sistemdeki madde miktarını m olarak belirlersek, öz ısı,

$$c_x = \frac{C_x}{m} = \frac{1}{m}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_x \tag{3.53}$$

yazılır. Çoğu kez sistemin madde miktarı υ(mol) biriminde tanımlanır. Buna göre yazılan,

$$c_\upsilon = \frac{C_\upsilon}{\upsilon} = \frac{1}{\upsilon}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_x \tag{3.54}$$

bağıntısı **mol başına öz ısıyı** belirler.

Şimdi ısı sığası ya da öz ısı kavramını daha belirgin bir biçime sokalım. Diyelim ki x dış parametresi, sistemin hacmi olsun. O halde (3.52) bağıntısına göre, değişmez hacim altındaki ısı sığası,

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V \tag{3.55}$$

olacaktır. Öte yandan sisteme, basıncını değişmez bırakarak, bir dQ ısısını aktaralım. Bu durumda, $dQ = d\bar{E} + \bar{p}dV$ olacağı için, (3.51) bağıntısı uyarınca elde edilen,

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{dE}{dT}\right)_P + \bar{P}\left(\frac{dV}{dT}\right)_P \tag{3.56}$$

niceliği, değişmez basınç altındaki ısı sığasını tanımlar. Bu tanımlara uygun olarak öz ısı kavramları, sırasıyla değişmez hacim ve değişmez basınçta,

$$c_V = \frac{C_V}{\upsilon}\ ,\ c_p = \frac{C_P}{\upsilon} \tag{3.57}$$

olacaktır.

Ayrıca ısı sığası, genel termodinamik bağıntı adı verilen (3.32) eşitliğinin ikincisinden de tanımlanabilir:

$$C_x = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_x \tag{3.58}$$

3.10 Termodinamik Yasalar ve İstatistiksel Bağıntılar

Bundan önceki Kesim lerde, entropi, sıcaklık ve ısı gibi kavramları istatistik fiziğin uyduğu bazı kuralları kullanarak tanımlamaya çalıştık. Şimdi de bu kavramların uyduğu termodinamik yasaları sıralayalım.

3.10a. Termadinamiğin Sıfırıncı Yasası

Eğer iki sistem başka bir üçüncü sistemle ayrı ayrı denge durumunda ise, bu iki sistem birbiri ile ısıl dengededir.

Bu yasa sıcaklık tanımının temelini oluşturur. Yasada adı geçen sistemler A_1, A_2 ve A_3 sıcaklık parametreleri de sırasıyla, β_1, β_2 ve β_3 olsun. Yasaya göre,

$$\beta_1 = \beta_3 \text{ , } \beta_2 = \beta_3 \text{ ise } \beta_1 = \beta_2 \tag{3.59}$$

dir. Bir sıcaklık ölçerde dış parametrelerden yalnızca biri, etkileşme sırasında soğurulan ya da salınan ısıya göre değişir. Bu parametre, hacim, uzunluk ya da potansiyel gibi fiziksel nicelikler olabilir.

3.10b. Termodinamiğin Birinci Yasası

Yalıtık bir sistem, herhangi bir makroskopik durumunda dengede ise bu durum, iç enerji adı verilen ve değişmeyen bir E enerjisi ile belirlenir.

Böyle bir sisteme başka bir makroskopik duruma geçmek için izin verilirse, iç enerjisindeki değişim,

$$\Delta\bar{E} = Q - W \tag{3.60}$$

bağıntısına uyar. Burada Q, sistem tarafından soğurulan ısı, w da sistemin dış parametresinin değişmesi sonucu sistem tarafından yapılan iştir. Bu yasa ısının bir tür enerji olduğunu belirler.

3.10c. Termodinamiğin İkinci Yasası

Daha önce gördüğümüz gibi, **kapalı bir sistemde entropi ya değişmez kalır ya da artma eğilimi gösterir.** Yani, bir sistem herhangi bir anda en olası durumundan çok farklı bir durumda ise, entropi ardışık zaman aralıklarında monoton bir biçimde artar ve sistem de en olası durumuna ulaşır. Buna göre termodinamiğin ikinci yasası diye,

$$\Delta S \geq 0 \tag{3.61}$$

bağıntısına denir. Çoğu kez, termodinamiğin ikinci yasası olarak,

$$dQ = TdS \tag{3.62}$$

eşitliği bilinir. Yani T sıcaklığındaki bir sistemin entropisi dS kadar artarsa, o sistem dQ kadar ısı soğurur denir.

Fizikte hareket denklemlerinin zamana göre tersinir olduğu ve geçmişle geleceği birbirinden ayırdedemiyeceğine inanılmaktadır. Bu tersinirlik kavramı, günlük gözlemlerle ters düşmemektedir. Şöyleki, düşük entropi değerinde bir kapalı sistem hazırlandığını varsayalım. Bu kapalı sistem, zamanla kendini o şekilde ayarlar ki, genelleştirilmiş entropi giderek artar ve sistem en olası denge durumuna ulaşır.

Tersinirlik kavramına göre, uzun bir süre beklediğimizde, verilen bir sistemi çok daha az olası olan başka bir girilebilir durumda bulabiliriz. Bu beklenti yanlış olmalıdır. Çünkü burada sözüedilen **uzun süre** hiçbir zaman gerçekleşmeyebilir. Örneğin, bir laboratuvarın tavanına asılı bir balondan helyum atomlarının laboratuvarın içine sızdığını varsayalım. Atomlar, laboratuvarın içine iyice yayılırlar ve entropi ilk değerinden daha büyük bir değere ulaşır. Fizik yasalarına göre, bu olayın ters yönde oluşmaması için hiçbir neden yoktur. Yani, **uzun bir süre** beklediğimizde, oda içine yayılmış olan helyum atomlarının ters bir süreçle yeniden balon içine dolduklarını ve entropinin daha düşük bir değere düştüğünü, başka bir değişle helyum atomlarını ilk durumlarında bulabileceğimizi görmeliyiz.

Ne varki, böyle bir olay ne bir insanın yaşamı ($\cong 10^9$s) boyunca ne de evrenin yaşı ($\cong 10^{19}$s) içinde gözlenebilmiştir. O halde termodinamiğin ikinci yasası, yalnızca denge durumundan uzak hazırlanmış kapalı sistemler için bir anlam taşır. Aksi halde fizik yasaları ile ters düşer.

3.10d. Termodinamiğin Üçüncü Yasası.

Bir sistemin mutlak sıcaklığı sıfıra ulaştığı zaman entropisi sistemi belirleyen hacim, magnetik alan ve benzeri fiziksel niceliklerden bağımsız bir değere ulaşır.

Üçüncü yasanın başka bir tanımı şöyle yapılabilir: Bir sistem en düşük enerji düzeyinde bulunduğu zaman entropisi sıfırdır. Böyle bir tanım, entropinin (3.9) ile verilen tanımının bir sonucudur. Çünkü, bir sistemin en düşük, ya da taban, enerji düzeyi çakışık değilse, girilebilir durum sayısı $\Omega = 1$ dir. Bunun sonucu olarak da $S = 0$ dır.

Birçok makroskopik sistemde en düşük enerji düzeyi çakışıktır. Bu nedenle $\Omega > 1$ dir. Dolayısı ile entropi sıfırdan farklıdır. Bu tip sistemlerde üçüncü yasa ilk tanımına uyar, yani

$$T \to 0 \, , S \to S_0 \tag{3.63}$$

gibi bir değere ulaşır.

3.10e. Makroskopik Sistemin Durum denklemi

Bir makroskopik sistemi niteleyen $\Omega(E, x_1, x_2, ..., x_n)$ girilebilir durumları biliniyorsa, o sistemin birçok termodinamik nicelikleri bulunabiliri.

Örneğin,

$$\beta = \frac{1}{kT} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$$

ve

$$\bar{Y} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} = kT \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha}$$

eşitlikleri yardımıyla makroskopik sistemin sıcaklığı ve genelleştirilmiş kuvveti bulunabilir.

Eğer $x_\alpha = V$ yani, sistemin dış parametresi hacim ise genelliştirilmiş kuvvet sistemin basıncı olur:

$$\bar{P} = kT \frac{\partial \ln \Omega(v)}{\partial V} \tag{3.64}$$

Genel olarak yukarıdaki bağıntılar, makroskopik sistemin dış parametreleriyle sıcaklığını birbirine bağlar. Bu tip bağıntılara, daha önce de değindiğimiz gibi, o makroskopik sistemin durum denklemi denir. Örneğin, V hacmindeki bir kapta bulunan N tane molekülden oluşan tek atomlu bir ideal gaz sistemini niteleyen girilebilir durumlarının sayısı, (2.37b) bağıntısı uyarınca,

$$\Omega = V^N \chi(N,E) \tag{3.65}$$

dir. Burada $\chi(N, E)$ niceliği kabın hacminden bağımsız bir niceliktir. Bu bağıntıyı (3.64) de kullanırsak,

$$\bar{P} = kTN/V = nkT \tag{3.66}$$

bulunur. Sistemdeki toplam parçacık sayısı $N = \upsilon N_A$ olduğu için,

$$\bar{P}V = \upsilon N_A kT = \upsilon RT \tag{3.67}$$

yazılır. Bu bağıntı klasik termodinamikte ideal gazların durum denkleminden başka bir şey değildir. υ ise sistemdeki mol sayısıdır.

3.11. Örnek Çözümler

1. Entropide Neden Fiziksel Boyut!

$\sigma = \ln\Omega$ biçiminde tanımlanan entropi kavramına $S = k\ln\Omega$ biçiminde fiziksel bir boyut kazandırmanın üstünlüğü nedir?

Entropinin yukarıdaki iki tanımı arasındaki farkı ortaya koymak için model bir örnek ele alalım. Örnek olarak herbirinin magnetik momenti μ_o ve spini 1/2 olan N tane parçacıktan oluşan bir magnetik sistemi seçelim. Bu spinlerin, α ya da β durumunda olmalarının 2^n tane ayrı yolu vardır. Burada N, gerçek makroskopik sistemlerde olduğu gibi en az Avogadro sayısı, yani 6.02×10^{23} olacaktır. Buna göre sistemin girilebilir durumlarının sayısı,

$$\Omega = 2^{6.02 \times 10^{23}}$$

dür. O halde sistemin entropisi,

$$\sigma = 6.02 \times 10^{23} \ln 2 \cong 4.2 \times 10^{23}$$

olacaktır. Böyle bir sayının ne denli büyük bir sayı olduğunu araştıralım. Bunun için de bu sayıyı bir daktilo ile yazmaya çalışalım. Örneğin bir daktilo ile 10^3 sayısını yazmak için önce 1 tuşuna basılır ve hemen arkasından üç kez 0 tuşuna basılır. Yani 10^3 sayısını daktiloda yazmak için toplam dört vuruş yapılır. O halde 4.2×10^{23}

sayısını daktilo ile yazmak için en az 10^{23} vuruş yapılmalıdır. Eğer daktilo şeridi üzerinde 1m uzunluğa yaklaşık olarak 500 vuruş yapılabiliyorsa 10^{23} vuruş yapmak için en az $10^{23}/500 = 2x10^{20}$m uzunluğunda bir şeride gerek duyulacaktır.

Böyle bir uzunluğu bilinen bazı makroskopik büyüklüklerle karşılaştıralım. Örneğin ışık yılını ele alalım. Bilindiği gibi, bir ışık yılı, ışığın bir yılda aldığı yoldur, yani yaklaşık olarak $9.5x10^{15}$ m dir. O halde, $2x10^{20}$m uzunluğundaki daktilo şeridi $2x10^{20}/9.5x10^{15} = 2.1x10^{4}$ ışık yılına özdeştir. Bu son derece büyük bir sayıdır. $2x10^{20}$m uzunluğundaki daktilo şeridi iki ucundan gergin olarak tutulabilseydi ve bir ucundan, şerit boyuncu, öteki ucuna doğru bir ışık ışını yollansaydı, bu ışık ışını şeridin öteki ucuna 21000 yıl son ulaşabilirdir.

İstenirse 10^{23} vuruş bir kitap haline dönüşdürülebilir. Şekilsiz yalnızca yazıları olan normal bir istatistik fizik kitabı 300 sayfa ve 3cm kalınlığındadır. Her sayfada 50 satır ve her satırda 60 vuruş olduğunu varsayalım. Buna göre 10^{23} vuruş, $10^{23}/9x10^{5} \cong 1.1x10^{17}$ tane kitap oluşturur. Bu kitaplar üstüste yerleştirilseydi, yaklaşık olarak $3x10^{-2}x1.1x10^{17} \cong 3.3x10^{15}$m lik bir yükseklik elde edilirdi. Bu kitap dizisi boyunca en alttaki ikitaptan en üstteki kitaba doğru bir ışık yollansaydı, ışık en üstteki kitaba, yaklaşık olarak, $3.3x10^{15}/9.5x10^{15} \cong 0{,}347$ yıl, yani 4.16 ay sonra ulaşabilirdi.

Öte yandan bir daktilo makinası ile yanlışsız yazı yazma rekoru Güney Afrikalı bir bayana ait olduğu söylenir. Bu bayan 1983 yılında yaklaşık olarak saniyede 60 tane sıfır vuruşu yapabilecek bir hıza ulaşmıştır. Eğer $4.2x10^{23}$ sayısını daktiloda yazmak için gerekli olan 10^{23} vuruşu bu bayan yapsaydı, $10^{23}/60 \cong 1.7x10^{21}$ s lik bir süre gerekecekti. Oysa bir insanın ömrü yaklaşık 10^{9}s ve yine evrenin yaşı yaklaşık 10^{19}s olarak bilinir. O halde $1.7x10^{21}$ s lik süre Güney Afrikalı bayanın ömründen hatta evrenin yaşındnan çok çok uzun bir süredir.

Şimdi de entropinin fiziksel bir boyut kazandığı $S = k\ln\Omega$ biçimindeki tanımına bakalım. Burada $k=1.3807x10^{-23}$ (J/K) ve $\ln\Omega \cong 4x10^{23}$ dür. O halde,

$$S = 1.3807x10^{-23}\ (J/K)x4.2x10^{23} = 5.8J/K$$

dır. Bu değeri **5.8 Joule/kelvin** biçiminde yazmak Güney Afrikalı bayanın yalnızca 0.4 saniyesini alacaktır.Oysa yukarıda bulduğumuz gibi $\sigma = \ln\Omega$ biçimindeki entropiyi yazmak, aynı bayanın $\cong 1.7x10^{21}$ saniyesini alacaktır!

Demek ki entropiyi fiziksel bir boyutu olan $S = k\ln\Omega$ biçiminde tanılamak, astronomik büyüklükteki rakamların yazılmasını yalnızca on basamağındaki sayılarla yazabilmeye indirgemektedir.

2. Basit Titreşici.

N tane özdeş titreşiciden oluşan bir sistemin entropi ve sıcaklığını ifade ediniz.

υ frekansı ile titreşen bir titreşiçinin enerjisi, kuantum mekaniksel olarak,

$$\varepsilon = h\upsilon(1/2 + n)$$

bağıntısı ile verilmektedir. Burada n = 0, 1, 2, 3, .. gibi tam sayı değeri olan kuantum sayısıdır. Bu özelliğe sahip N tane özdeş titreşicinin oluşturduğu bir sistemin toplam enerjisi, M bir tam sayı olmak üzere,

$$E = (1/2)\, h\upsilon N + Mh\upsilon \tag{3.68}$$

biçiminde yazılabilir.

Eğer i. titreşicinin kuantum sayısı n_i ise (3.68) bağıntısı gereği,

$$n_1 + n_2 + \ldots\ldots + n_N = M$$

olmalıdır. Böylece, toplam enerjisi E olan bir makroskopik duruma karşı gelen istatistiksel ağırlık, M tane topun, N tane kutu arasındaki değişik dağılım sayısına eşit olacaktır. Bu nedenle, sistem bozon parçacıkları özelliği gösterir. O halde aranan istatistiksel ağırlık (2.36) bağıntısı gereği,

$$\Omega_M = \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!} \tag{3.69}$$

yazılır. Böylece sistemin entropisi,

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega_M \\ &= k\{(M+N)\ln(M+N) - M\ln M - N\ln N\} \end{aligned} \tag{3.70}$$

bulunur. Burada M, N $\gg$ 1 varsayıldı.

Sistemin sıcaklığı ise,

$$\frac{1}{T} = k\frac{\partial \ln \Omega_M}{\partial E} = k\frac{\partial \ln \Omega_M}{\partial M}\,\frac{\partial M}{\partial E}$$

bağıntısından bulunur. O halde,

$$\frac{1}{T}=k\ln\left\{\frac{N+M}{M}\right\}\frac{\partial M}{\partial E}$$

olacaktır. (3.68) bağıntısından,

$$\frac{\partial M}{\partial E}=\frac{1}{h\upsilon}$$

olduğu için,

$$\frac{1}{T}=\frac{k}{h\upsilon}\ln\left\{1+\frac{N}{M}\right\}$$

ya da

$$T=\frac{h\upsilon}{k}\ln\left\{\frac{M}{M+N}\right\} \qquad (3.71)$$

bulunur. Burada M değişkeninden kurtularak sıcaklığı; sistemin toplam enerjisi ve toplam titreşici sayısı cinsinden ifade etmek olanaklıdır. Örneğin (3.68) bağıntısından elde edilen,

$$M=\frac{2E-Nh\upsilon}{2h\upsilon}$$

değeri, (3.70) de yerine konursa,

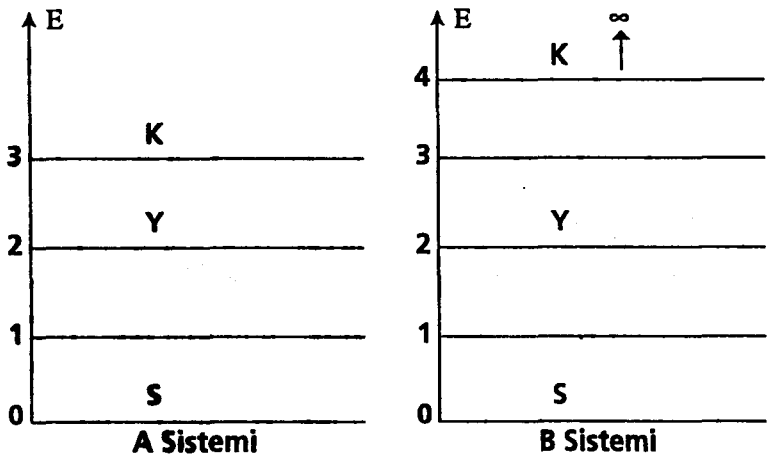
$$T=\frac{h\upsilon}{k}\ln\left\{\frac{E/N-h\upsilon/2}{E/N+h\upsilon/2}\right\} \qquad (3.72)$$

bulunur.

3. Enerjisi Üstten Sınırlı Bir Sistemde Entropi.

Tek katlı ve eşit aralıklı sıralanmış tek parçacık enerji düzeylerine sahip A ve B gibi iki ayrı makroskopik sistem ele alalım. Her sistemde spinleri sıfır olan üç tane birbirinden ayırdedilebilen parçacık bulunsun. A sistemi, enerji değerleri yalnızca, 0, 1, 2 ve 3 birim enerji olan dört enerji düzeyine sahip olsun. O halde bu sistemde toplam enerjinin dokuz birim enerji değerine sahip bir üst sınırı vardır. B sisteminde ise enerjinin herhangi bir üst sınırı yoktur. Bu iki sistemde entropinin enerjiye bağlılığını inceleyiniz.

A ve B sistemlerinin herhangi bir andaki enerji durumları Şekil 3.7 de görülmektedir.



Şekil. 3.7. A ve B sistemlerinin harhangi bir andaki enerji durumları.

A sisteminin toplam enerjisi 0 ve 9 birim enerji arasında değişmesine karşılık B sisteminin toplam enerjisi 0 ile ∞ arasında herhangi bir değer alacaktır. Buna göre, enerjisinin bir üst limiti olan A sisteminin enerjiye göre makroskopik durumları Çizelge III.1 de toplanmıştır. Örneğin E = 4 olan toplam girilebilir durumların sayısı, (2.42) bağıntısında $g_j = 1$ alınarak elde edilen,

Çizelge III.1. A Sisteminin Makroskopik Durumları.

	0	1.09	1.79	2.30	2.48	2.48	2.30	1.79	1.09	0	$\ln\Omega_A$
	1	3	6	10	12	12	10	6	3	1	Ω_A
3				K	K	KK	KY K	KY K	KY	KYS	
2			Y	K	KY K	Y KY	Y KYS		S		
1		Y	KY	S KYS	Y YS	YS S	S	S YS			
0	KYS	SK	S KS	YS Y	S S	S	S				
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	

Toplam Enerji ⟶

$$\Omega_4 = \sum_{i=1}^{3} \Omega i = \sum_{i=1}^{3} \frac{N!}{N_o!N_1!N_2!N_3!}$$

bağıntısından bulunur. Çizelge III.1 de E = 4 kolonu gözönüne alınırsa,

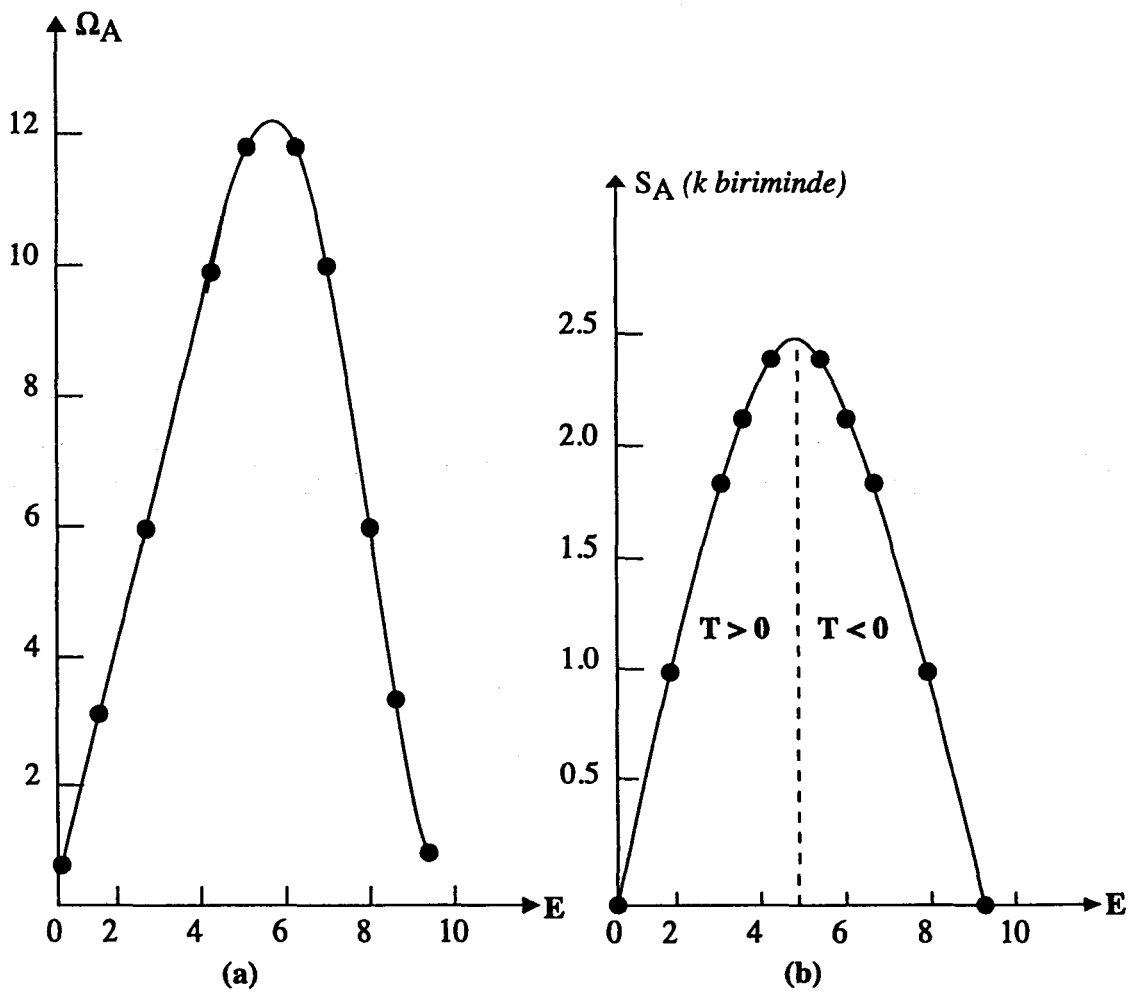
$$\Omega_4 = \frac{3!}{1!1!0!1!} + \frac{3!}{1!0!2!0!} + \frac{3!}{0!2!1!0!} = 6+3+3=12$$

bulunur. O halde toplam girilebilir durumların sayısı toplam enerjinin fonksiyonu olarak çizilirse, Şekil 3.8a elde edilir. Şekle göre A sisteminde toplam girilebilir durumların sayısı, enerji artarken artmakta, belli bir değere ulaşmakta ve sonra enerji artarken azalmaktadır.

Sistemin entropisi,

$$S_A = k \ln \Omega A$$

olduğu için entropinin enerjiye göre davranışı Şekil 3.8b deki gibi olacaktır.



Şekil 3.8. A sisteminin a) girilebilir durumlarının b) entropisinin enerjiye bağlılığı.

Öte yandan, B sisteminde enerjinin bir üst sınırı olmadığı için girilebilir durumların sayısının enerji ile birlikte sürekli olarak artacağı beklenir. Gerçekte herhangi bir E enerji değerinin üç tane birbirinden ayırdedilen parçacık arasındaki paylaşımı, (3.69) bağıntısına benzer biçimde, yazılan,

$$\Omega_B = \frac{(N+E-1)!}{(N-1)!E!}$$

eşitliği tarafından kontrol edilir. Burada N = 3 olduğu için,

$$\Omega_B = (E + 1)(E + 2)/2$$

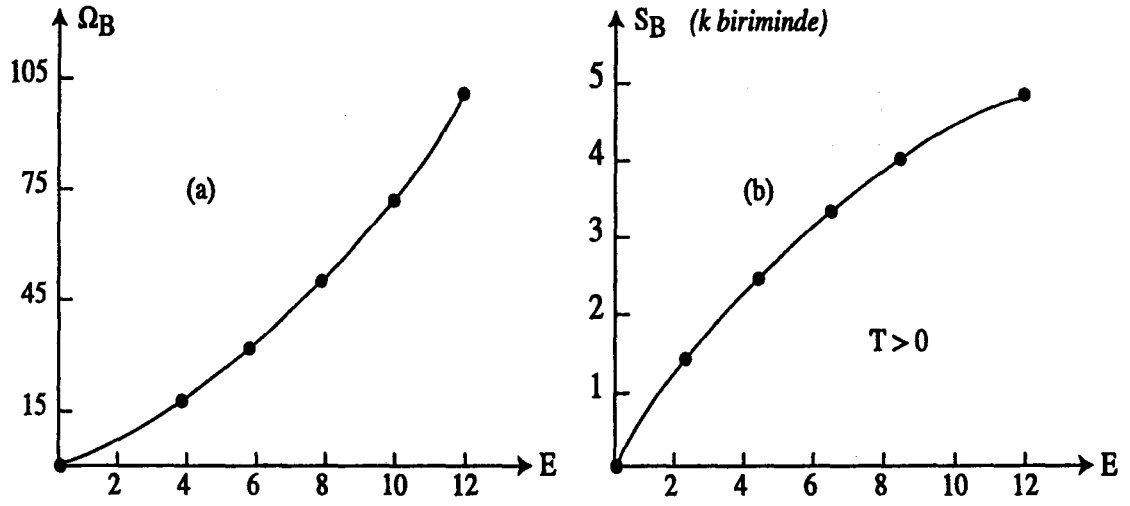
yazılır. Şimdi bu bağıntıyı kullanarak B sisteminin girilebilir durumlarının sayısını enerjisinin fonksiyonu olarak hesaplayabiliriz. Örneğin, enerjinin bazı değerleri için Ω_B nin aldığı değerler aşağıda verilmiştir.

E	0	2	4	6	8	10	12
Ω_B	1	6	15	28	45	66	91
$\ln\Omega_B$	0	1.79	2.70	3.33	3.80	4.18	4.51

Buna göre girilebilir durumların sayısının enerjiye göre değişimi Şekil 3.9a da görülmektedir. Şekle göre, enerjisinin üst sınırı olmayan B sisteminde girilebilir durumların sayısı enerjinin sürekli artan fonksiyonudur. B sisteminde de entropi,

$$S_B = k\ln\Omega_B$$

olduğu için entropinin enerjiye göre davranışı Şekil 3.9b deki gibidir. B sistemide enerjinin üst sınırı olmadığı için sıcaklığı daima pozitiftir. Bu da Şekil 3.9b deki eğrinin eğiminden görülmektedir. Oysa A sisteminde enerjinin bir üst sınırı vardır. O halde A sistemi için negatif mutlak sıcaklık tanımı geçerli olmadır. Gerçekte Şekil 3.8b den görüldüğü gibi, enerjinin son yarısına (4.5-9) karşı gelen kesimin de eğrinin eğimi negatiftir. Yani bu kesimde $T < 0$ dır.



Şekil 3.9. B sisteminin a) girilebilir durumlarınını b) entropisinin enerjiye bağlılığı.

4. İki Düzeyli Makroskopik Sistem.

N tane özdeş ve birbirinden bağımsız parçacıktan oluşan bir sistemde, her parçacık $\pm \varepsilon_o$ ***değerinde iki enerji düzeyine sahiptir.***

Bu sistemin toplam enerjisinin,

$E = M\varepsilon_o$

olduğu makroskopik durumunun, entropisini, sıcaklığını ve değişmez hacimdeki ısı sığasını inceleyiniz. Burada M bir tam sayıdır.

ε_o enerji düzeyindeki parçacık sayısı N_+ ve $-\varepsilon_o$ enerji düzeyindeki de N_- ise,

$$N = N_+ + N_-$$

ve

$$M = N_+ - N_-$$

dir. O halde,

$$N_+ = (N + M) / 2$$
$$N_- = (N - M) / 2$$

elde edilir. Böylece, aynı M değerine sahip olan girilebilir durumların sayısı,

$$\Omega_M = \frac{N!}{\{1/2(N+M)\}\,!\,\{1/2(N-M)\}\,!}$$

olacaktır. O halde,

$$S = k\ln\Omega_M = k\left\{N\ln N - \frac{N+M}{2}\ln\frac{N+M}{2} - \frac{N-M}{2}\ln\frac{N-M}{2}\right\} \tag{3.73}$$

olacaktır. Sıcaklık,

$$\frac{1}{T} = k\frac{\partial\ln\Omega_M}{\partial E} = k\frac{\partial\ln\Omega_M}{\partial M}\cdot\frac{\partial M}{\partial E}$$

bağıntısından bulunur:

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{2\varepsilon_o}\ln\left\{\frac{N-M}{N+M}\right\}$$

Ya da,

$$T = \frac{2\varepsilon_o}{k}\ln\left\{\frac{N+M}{N-M}\right\} = \frac{2\varepsilon_o}{k}\ln\left\{\frac{N\varepsilon_o+E}{N\varepsilon_o-E}\right\} \tag{3.74}$$

Öte yandan değişmez hacim altındaki ısı sığası

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

bağıntısından bulunur. O halde, önce E yi bulmak gerekir. (3.74) bağıntısından,

$$E = N\varepsilon_o\frac{1-e^{2\varepsilon_o/kT}}{1+e^{2\varepsilon_o/kT}} \tag{3.75}$$

bulunur ve buradan da,

$$C_V = Nk\left(\frac{2\varepsilon o}{kT}\right)^2\frac{e^{2\varepsilon_o/kT}}{\left\{1+e^{2\varepsilon_o/kT}\right\}^2} \tag{3.76}$$

elde edilir.

5. Gibbs Çelişkisi.

V hacminde yalıtık bir kap içinde tek atomlu N tane özdeş molekülün oluşturduğu bir ideal gaz sistemi ele alalım. Bu kap, $V_1 = V_2$ ve $N_1 = N_2 = N/2$ olacak ve molaküllerle etkileşmeyecek bir biçimde yapay bir bölme ile iki kesime ayrılsın. Bu durumda kesimlerin entiropileri S_1 ve S_2 olsun. Yapay bölme ortadan kaldırıldığı zaman toplam sistemin entropisi S olsun. Bu üç entropi arasındaki ilişkiyi oluşturunuz.

Entropiyi bulmak için, Bölüm II deki (2.37b) bağıntısından yararlanmamız gerekir:

$$\Omega(E)=\frac{1}{N!}\,\frac{V^N}{h^{3N}}\,\frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}$$

Genel entropi tanımından $S=k\ln\Omega(E)$ olduğu için önce $k\ln\Omega(E)$ yi oluşturalım. n pozitif bir sayı olmak üzere $\Gamma(n) = (n-1)!$ olduğu için bağıntıdaki

$$\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)=\left(\frac{3N}{2}\right)!$$

yazılabilir. Buna göre,

$$\ln\Omega(E)=N\ln\frac{V}{N}+\frac{3N}{2}\ln\frac{E}{N}+\frac{3N}{2}\ln\frac{4\pi m}{3h^2}+\frac{5N}{2} \qquad (3.77)$$

bulunur. Burada,

$$\frac{1}{T}=k\frac{\partial\ln\Omega(E)}{\partial E}$$

bağıntısından,

$$\frac{1}{T}=k\frac{3N}{2E}$$

bulunur. Buradan da enerji için,

$$E=\frac{3}{2}NkT \qquad (3.78)$$

bağıntısı bulunur. Bu değer (3.77) de yerine konursa, girilebilir durum sayısı sıcaklık cinsinden yazılır:

$$\ln\Omega(N,T)=N\left\{\ln\frac{V}{N}+\frac{3}{2}\ln\left(2\pi mkT/h^2\right)+\frac{5}{2}\right\} \tag{3.79}$$

Bundan sonraki islemlerde kolaylık sağlamak amacıyla,

$$B=\frac{3}{2}\ln\left(2\pi mkT/h^2\right)+\frac{5}{2}$$

kısaltması yapalım. Buna göre,

$$\ln\Omega(N,V)=N\left(\ln\frac{V}{N}+B\right)$$

yazılabilir.

Şimdi, bu bağıntıyı yukarıdaki iki ayrı kesime uygulayarak S_1 ve S_2 entropilerini bulalım:

$$S_1=N_1k\left\{\ln\frac{V_1}{N_1}+B\right\}$$

$$S_2=N_2k\left\{\ln\frac{V_2}{N_2}+B\right\}$$

$V_1=V_2$ ve $N_1=N_2$ oldugu için,

$$S_1+S_2=2S_1$$

$$=2N_1k\left\{\ln\frac{V_1}{N_1}+B\right\} \tag{3.80}$$

olacaktır.

Kesimler arasındaki bölme kalktıktan sonra toplam sistemin S entropisi de yine (3.79) bağıntısından bulunur.

$$S = Nk\left\{\ln\frac{V}{N} + B\right\} \tag{3.81}$$

dir. Burada $N = 2N_1$ ve $V = 2V_1$ alınırsa,

$$S = 2N_1k\left\{\ln\frac{V_1}{N_1} + B\right\} \tag{3.82}$$

elde edilir.

(3.80) ile (3.82) bağıntıları karşılaştırılırsa,

$$S = S_1 + S_2 \tag{3.83}$$

Bulunur. Yani bölme kalktıktan sonra elde edilen toplam sistemin entropisi, yapay bölmenin oluşturduğu iki ayrı kesimin entropileri toplamına eşittir. Bu ise entropinin toplanabilir özelliğine tümüyle uymaktadır.

Şimdi bu sonucu biraz inceleyelim. İdeal gazların entropisini bulurken kullandığımız (3.79) bağıntısı, Bölüm II'de (2.13) ile verilen genel bağıntıdan yararlanılarak bulunmuştur. O bağıntının (1/N!) gibi bir çarpan içermesi, özdeş parçacıkların ayırdedilemez olmaları gerçeğine dayanmaktadır.

Eğer ideal gaz moleküllerini, makroskopik yapıda ve birbirinden ayırdedilebilen bilardo toplarına benzetirsek, (2.13) bağıntısındaki 1/N! çarpanı atılır. Bana göre girilebilir durum sayısı, (3.37a) bağıntısına benzer biçimde,

$$\Omega(E) = \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)} \tag{3.84}$$

yazılır. Ya da,

$$\ln\Omega(E) = N\left\{\ln V + \frac{3}{2}\ln\frac{E}{N} + \frac{3}{2}\ln\left(4\pi m/3h^2\right) + \frac{3}{2}\right\}$$

bulunur. bu bağıntıdan yararlanarak, sıcaklık,

$$\frac{1}{T} = k\frac{3N}{2E}$$

olarak bulunur. Buradan da,

$$E=\frac{3}{2}NkT \tag{3.85}$$

elde edilir. Bu değer yukarıda yerine konursa,

$$\ln\Omega(T,N)=N\left\{\ln V+\frac{3}{2}\ln\left(2\pi mkT/h^2\right)+\frac{3}{2}\right\}$$

olur, yada

$$\ln\Omega(N,V)=N\{\ln V+B-1\} \tag{3.86}$$

elde ediliri.

O halde, yapay bölme ile bölünmüş iki özdeş kesimin entropileri,

$$S_1=N_1k\{\ln V_1+B-1\}$$

$$S_2=N_2k\{\ln V_2+B-1\}$$

olacaktır. Yine, $V_1 = V_2$ ve $N_1 = N_2$ olduğu için,

$$\begin{aligned}S_1+S_2&=2S_1\\&=2N_1k\{\ln V_1+B-1\}\end{aligned} \tag{3.87}$$

olacaktır.

Öte yandan, yapay bölme kaldırıldıktan sonra elde edilen toplam sistemin entropisi, (3.86) bağıntısından,

$$S=Nk\{\ln V+B-1\} \tag{3.88}$$

yazılır. Burada $N = 2N_1$ ve $V = 2V_1$ alınırsa,

$$\begin{aligned}S&=2N_1k\{\ln 2V_1+B-1\}\\&=2N_1k\{\ln V_1+B-1\}+2N_1k\ln 2\end{aligned} \tag{3.89}$$

bulunur. (3.87) ile (3.89) karşılaştırılırsa,

$$S=S_1+S_2+Nk\ln 2 \tag{3.90}$$

bulunur. Yani, entropinin toplanabilir özelliği, (3.86) ile tanımlanan girilebilir durum bağıntısından bulunan entropi ifadesiyle sağlanamaz. Demek ki, kaba yapay olarak konan bölmeyi kaldırmakla sistemin entropisi beklenmedik bir şekilde Nkln2 kadar artmıştır. Bu beklenmedik sonucu **Gibbs Çelişkisi** denir.

Eğer kabın iki ayrı kesiminde farklı moleküller olsaydı, bölmeyi kaldırmakla moleküller tüm V hacmine yayılarak sonunda gelişigüzel bir dağılım elde edilecekti. Böyle bir süreç tersinmez bir süreçtir. Bu nedenle (3.90) daki entropi artımı bir fiziksel anlam taşıyabilir. Ancak, yukarıdaki örnekte ideal gazı oluşturan moleküller özdeş oldukları için entropinin artmasının fiziksel bir anlamı yoktur ve ulaşılan sonuç yanlıştır. Başka bir değişle yanlışlığa neden olan Nkln2 entropi fazlalığı, gerçekte 2^N tane girilebilir durumdan kaynaklanmaktadır. Bu ise, gerçekte özdeş oldukları halde, molekülleri makroskopik boyutlu ve birbirinden ayırdedilebilen parçacıklar olarak varsaymamızdan kaynaklanmaktadır.

İşte Bölüm II de (2.13) bağıntısını tanımlarken, ayrıntıya inmeden 1(1/N!) çarpanını yazmanın bir nedeni de budur.

6. Magnetik Alan İçindeki Spin Sistemi.

Herbirinin magnetik momenti μ_o ve spin kuantum sayısı 1/2 olan N tane spinden oluşan sistem H magnetik alanı içine yerleştiriliyor. Sistemin entropisini ve ortalama mıknatıslanmasını, sıcaklığa bağlı olarak inceleyiniz.

Sistemin girilebilir durularının sayısı Bölüm II (2.88) bağıntısına göre,

$$\Omega(N,n)=\frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)!\left(\frac{N}{2}\right)!}e^{-2n^2/N}=\Omega(N,0)e^{-2n^2/N} \tag{3.91}$$

ile verilir. Burada, $2n = n_\alpha - n_\beta$ dır. O halde,

$$\ln\Omega(N,n)=\ln\Omega(N,0)-\frac{2n^2}{N}$$

bulunur. Öte yandan sistemin enerjisi,

$$E=-2n\mu_o H \tag{3.92}$$

dır. Buradan elde edilen,

$$n^2 = E^2/4\mu_o^2H^2 \tag{3.93}$$

bağıntısı $\ln\Omega(N, n)$ de kullanılırsa,

$$\ln\Omega(N,n) = \ln\Omega(N,0) - E^2/2\mu_o^2NH^2 \tag{3.94}$$

bulunur. Buradan,

$$\frac{1}{T} = k\frac{\partial \ln\Omega(N,n)}{\partial E} = -kE/N\mu_o^2H^2 \tag{3.95}$$

bulunur. Yine buradan bulunan E^2, (3.94) de kullanılırsa,

$$\ln\Omega(N,n) = \ln\Omega(N,0) - \frac{N\mu_o^2H^2}{2k^2T^2}$$

elde edilir. O halde sistemin entropisi,

$$S = S_o - N\mu_o^2H^2/2kT^2 = S_o - A(H/T)^2 \tag{3.96}$$

olacaktır. Yani sistemin entropisi sıcaklığın karesi ile ters ve uygulanan magnetik alanın karesi ile doğru orantılı olarak değişir. Başka bir değişle, magnetik alan ile sıcaklık, sistemin entropisini değiştirmede yarış içindedirler.

Sistemin net mıknatıslanmasına gelince, tanım olarak,

$$\overline{M} = \overline{n}\mu_o$$

olacaktır. Öte yandan,

$$\overline{n} = N\mu_oH/2kT$$

olduğu için,

$$\overline{M} = \frac{N\mu_o^2 H}{2kT} = CH/T \tag{3.97}$$

bulunur. Sistemin mıknatıslanması, sıcaklık ile ters orantılıdır. Yani sistemin sıcaklığı arttıkça, spinler gelişigüzel dağılım gösterme eğiliminde olurlar. Oysa magnetik olan arttıkça, gelişigüzel dağılım yerini tek düze bir dağılıma bırakır.

7. Magnetik Soğutma.

6. örnekteki spin sistemi, üzerine uygulanan magnetik alanın büyüklüğü azaltılarak, soğutulabilir mi?

Diyelim ki, spin sistemi uygulanan bir H_i magnetik alan değerinde T_i sıcaklığında ısıl denge durumuna ulaşsın. Bu spin sistemini yalıtık varsayalım ve magnetik alanı H_s gibi daha küçük bir değere düşürelim. Bu durumda sistemin yeni sıcaklığı T_s olsun. Sistemin entropisi değişmeyeceği için (3.96) bağıntısından,

$$(H_i/T_i)^2 = (H_s/T_s)^2$$

ya da

$$T_s = T_i\,(H_s/H_i) \tag{3.98}$$

Bulunur. $H_s < H_i$ olduğu için $T_s < T_i$ olacak yani, spin sistemi soğumuş olacaktır. Buna **magnetik soğutma** denir. Örneğin $H_i = 10^4$ gauss luk magnetik alanda ve 4.2K sıcaklığında ısıl denge durumunda bulunan ısıl yalıtık spin sisteminin üzerine uygulanan magnetik alan $H_s = 10^3$ gauss değerine düşürülürse spin sisteminin yeni sıcaklığı (3.98) bağıntısından, $T_s = 0.42K$ bulunur. Yani sıcaklık 10 kez düşmüştür.

8. Isı Deposu.

Serbestlik derecisi f oldukça büyük olan bir A sistemi, ona göre serbestlik derecesi küçük olan bir B sistemiyle etkileşerek dQ kadar ısı soğuruyor. A sisteminin ilk sıcaklık parametresi β_i ve dQ ısısı soğurduktan sonra sıcaklık parametresindeki değişme de de $d\beta$ olsun.

$$|d\beta| << \beta_i \tag{3.99}$$

olduğunu gösteriniz.

A sisteminin ilk durumu $\beta_i = f\,/_\,\overline{E}_i$ ve dQ ısısını soğurduktan sonraki durumu da $\beta_s = f\,(E + dQ)$ olsun. Burada $\overline{E}_i$, A sisteminin ilk enerjisidir. O halde β daki değişme,

$$
\begin{aligned}
d\beta &= \beta_i - \beta_s \\
&= \frac{f}{\overline{E}_i} - \frac{f}{\overline{E}_i + dQ} \\
&\cong \frac{f}{\overline{E}_i^2} dQ
\end{aligned}
\tag{3.100}
$$

bulunur. Bu bağıntıyı β_i cinsinden yazarsak,

$$
\left| d\beta \right| = \left| \frac{\beta_i}{\overline{E}_i} dQ \right|
$$

ede edilir. Bu da istenilen bağıntıyı göstermeye yeter:

$$
\left| d\beta \right| = \left| \frac{\beta_i}{\overline{E}_i} dQ \right| << \beta_i \tag{3.101}
$$

Burada A sisteminin doğrudan sıcaklığına geçersek,

$$
\mathbf{dT << T_i} \tag{3.102}
$$

elde edilir. Tanım olarak, etkileşmekte olan iki sistemden birisi, (3.101) ya da (3.102) eşitliğini sağlıyorsa, bu sistem ötekine göre bir **ısı deposudur** denir.

A sisteminin ilk girilebilir durumlarının sayısı $\Omega(\overline{E}_i)$ ise dQ ısısını soğurduktan sonra, girilebilir durumlarındaki değişim:

$$
\begin{aligned}
\ln\Omega\left(\overline{E}_i + dQ\right) - \ln\Omega\left(\overline{E}_i\right) &= \frac{\partial \ln\Omega}{\partial \overline{E}_i} dQ + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \overline{E}_i} \frac{\partial \ln\Omega}{\partial \overline{E}_i} \left(dQ\right)^2 + \cdots \\
&= \beta_i dQ + 1/2 \frac{\partial \beta_i}{\partial \overline{E}_i} \left(dQ\right)^2
\end{aligned}
$$

bulunur. Burada son terim çok küçük olduğu için,

$$d\ln\Omega\left(\bar{E}_i\right)=\beta_i dQ$$
$$=\frac{dQ}{kT_i}$$

bulunur. Buna göre dQ kadar ısı soğuran ısı deposunun entropisindeki değişim,

$$dS = dQ/T_i \qquad (3.103)$$

olacaktır.

9. Isıl Etkileşmede Entropi Değişimi.

İlk sıcaklıkları sırasıyla T_a = 350K ve T_b = 290K olan A ve B sistemleri ısıl etkileşmeye bırakıldığında aralarında dQ = 10^{-4} J'lük küçük bir enerji değişimi oluşuyor. Sistemlerin entropisindeki değişim nedir? Toplam entropi değişimi nedir?

Enerji değişimi çok küçük olduğu için sistemlerin sıcaklıklarının değişmediğini varsayalım. Buna göre, A sisteminin entropisindeki değişme:

$$dS_a = -\frac{dQ}{T_a}$$
$$= -\frac{10^{-4}\,J}{350\,K}$$
$$\cong -2.9\times10^{-7}\,JK$$

ve B ninki de

$$dS_b = \frac{dQ}{T_b}$$
$$= \frac{10^{-4}\,J}{290\,K}$$
$$\cong 3.5\times10^{-7}\,JK$$

olacaktır. O halde entropideki toplam artma,

$$dS = dS_a + dS_b$$
$$= \left(-2.9 + 3.5\right) x10^{-7}\ JK$$
$$= 0.6x10^{-7}\ JK$$

dir. Ayrıca toplam sistemin girilebilir durumlarının sayısının bir ölçüsü olan σ niceliğindeki değişme,

$$d\sigma = \frac{dS}{k}$$
$$= \frac{0.6x10^{-7}}{1.38x10^{-23}}$$
$$= 0.43x10^{16}$$

olur.

10. İdeal Gazlarda Kimyasal Potansiyel.

Örnek Çözüm 5 de verilen ideal gaz sisteminin kimyasal potansiyelini ifade ediniz.

(3.79) bağıntısına göre tek atomlu ideal gaz sisteminde girilebilir durumların sayısı,

$$\ln\Omega = N\left\{\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln\left(2\pi mkT/h^2\right) + \frac{5}{2}\right\}$$

idi. O halde,

$$\frac{\partial \ln\Omega}{\partial N} = \ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln\left(2\pi mkT/h^2\right) + \frac{3}{2}$$

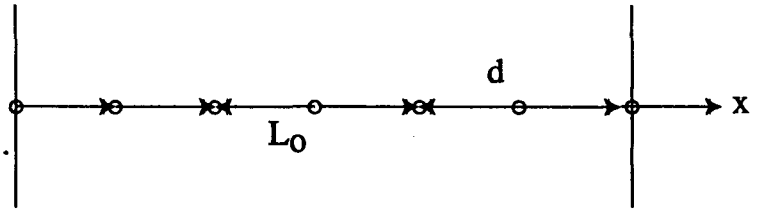
bulunur. Böylece, (3.43) bağıntısı ile verilen kimyasal potansiyel tanımından,

$$\mu = -kT\left\{\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln\left(2\pi mkT/h^2\right) + \frac{3}{2}\right\} \qquad (3.104)$$

elde edilir.

11. N Halkalı Zincirde Durum Denklemi.

Herbirinin uzunluğu d olan N tane halkadan oluşan bir zincir düşünelim. Zincir bir x ekseni boyunca uzanmış olsun, Şekil 3.10. Bir halkanın + x ekseni yönünde yönelme olasılığı, -x ekseni yönünde yönelme olasılığına eşit olsun. Bu zincirin durum denklemini yazınız.



Şekil 3.10. x ekseni boyunca uzanmış N halkalı bir zincir.

Zincirin, x ekseni boyunca gergin durduğu zaman, boyu Lo = Nd olsun. +x boyunca uzanan halka sayısı n_+ ve –x ekseni boyunca uzanan halka sayısı da n_- olsun. Ayrıca +x boyunca uzanan net halka sayısı n ise,

$$n = n_+ - n_-$$

$$N = n_+ + n_-$$

olacaktır. Buradan, $n_+ = (N+n)/2$ ve $n_- = (N-n)/2$ bulunur.

O halde, birinci ile sonuncu halka arasındaki L=nd uzaklığını verecek olan şekillenim sayısı,

$$\Omega(n) = \frac{N!}{\{1/2(N+n)\}\,!\,\{1/2(N-n)\}\,!}$$

olur. Buradan,

$$\ln\Omega(n) = N\ln N - 1/2(N+n)\ln(1/2)(N+n) - 1/2(N-n)\ln(1/2)(N-n)$$

bulunur. Bu bağıntı yeniden düzenlenirse,

$$\ln\Omega(n) = N\ln 2 - \frac{N}{2}\left(1+\frac{n}{N}\right)\ln\left(1+\frac{n}{N}\right) - \frac{N}{2}\left(1-\frac{n}{N}\right)\ln\left(1-\frac{n}{N}\right)$$

elde edilir. Ayrıca,

$$\ln\left(1\pm\frac{n}{N}\right)\cong\pm\frac{n}{N}-\frac{n^2}{2N^2}$$

yaklaşımı yapılırsa,

$$\ln\Omega(n)=N\ln 2-\frac{n^2}{2N}$$

bulunur. Bu bağıntıda, n = L/d alınırsa,

$$\ln\Omega(n)=N\ln 2-\frac{L^2}{2Nd^2} \qquad (3.105)$$

yazılır. O halde, zincirin entropisinin L ye göre değişimi,

$$\frac{\partial\sigma}{\partial L}=-\frac{L}{Nd^2}$$

olur. Ya da, L_o = Nd olduğu için,

$$\frac{\partial\sigma}{\partial L}=-\frac{L}{L_o d} \qquad (3.106)$$

bulunur. Zincirin gergin durması için gerekli olan kuvvetin, genelleştirilmiş ortalama kuvvet bağıntısından,

$$\bar{Y}=kT\frac{\partial\sigma}{\partial L}$$

ile verildiğin biliyoruz. O halde,

$$\frac{\bar{Y}}{kT}=-\frac{L}{L_o d}$$

bulunur. Öte yandan L= nd ve L_o = Nd olduğu için L/L_o = n/N dir. Böylece,

$$-\frac{\bar{Y}d}{kT}=\frac{L}{L_o}=\frac{n}{N} \qquad (3.107)$$

bulunur.

Bu örnek temelde, polimer yapıya sahip olan makroskopik sistemlerin esnekliğine karşı gelir. Yani herbirinin uzunluğu d olan N tane polimer yapıdaki halkanın birbirine bağlanmasından oluşan bir polimerin bir doğru boyunca dizilmesinde gerekli olan kuvvet,

$$\bar{Y} = -kT\frac{L}{Nd^2}$$

olacaktır. Böyle bir kuvvet, polimerin bükülme özelliği taşımasından ötürü gereklidir. Yani bir doğru boyunca uzanmamış bir polimerin entropisi, bir doğru boyunca uzanmış olanınkine göre daha büyüktür. Başka bir değişle, bir polimeri bir doğru boyunca uzatmak, onun gelişigüzelliğini azaltmak demektir. Böylece, ısıtılan bir lastik şerit uzama yerine bükülmek isteyecektir.

12. Spin Sisteminde Kimyasal Potansiyel.

Örnek Çözüm 6 da verilen spin sisteminin kimyasal potansiyelini ifade ediniz.

Böyle bir spin sisteminin girilebilir durumlarının sayısı, (3.94) bağıntısına göre,

$$\ln\Omega(N,n) = \ln\Omega(N,0) - \frac{E^2}{2\mu_o^2 NH^2}$$

dir. O halde kimyasal potansiyel tanımından,

$$-\frac{\mu(E)}{kT} = \frac{\partial \ln\Omega(N,n)}{\partial N}$$

$$= \frac{\partial \ln\Omega(N,0)}{\partial N} + \frac{E^2}{2\mu_o^2 N^2 H^2}$$

olacaktır. Eğer sistemin, üzerine magnetik alan uygulanmadan önceki kimyasal potansiyeli $\mu(0)$ ile gösterirse, bağıntıdaki birinci terim,

$$\frac{\partial \ln\Omega(N,0)}{\partial N} = -\frac{\mu(0)}{kT}$$

biçiminde yazılabilir.

O halde, sistemin kimyasal potansiyeli,

$$-\frac{\mu(E)}{kT}=-\frac{\mu(0)}{kT}+\frac{E^2}{2\mu_o^2N^2H^2}$$

ya da

$$\mu(E)=\mu(0)-\frac{E^2kT}{2\mu_o^2N^2H^2}$$

biçiminde ifade edilir. Eğer, enerji yerine, (3.95) deki

$$E=-\frac{N\mu_o^2H^2}{kT}$$

değeri alınırsa, kimyasal potansiyel, sıcaklık cinsinden ifade edilir:

$$\mu(T)=\mu(0)-\frac{\mu_o^2H^2}{2kT} \qquad (3.108)$$

Demek ki, sistemin kimyasal potansiyeli, üzerine uygulanan magnetik alan arttıkça azalır.

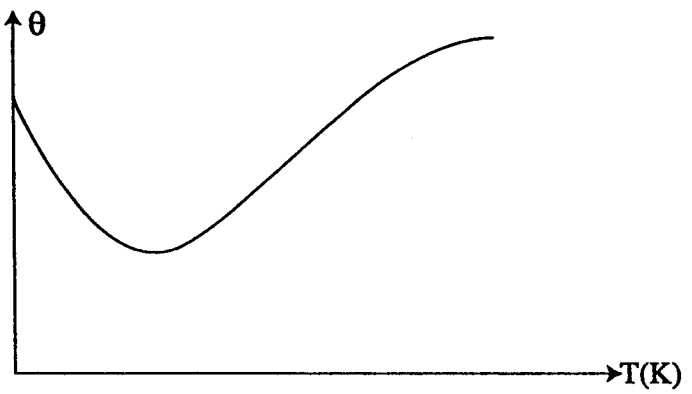
3.12. Bölüm Sonu Sorular

1. Bir sulu sıcaklık ölçerin, sıcaklık değişkeni θ ile T mutlak sıcaklık arasındaki ilişki Şekil 2.11 deki gibi olduğu biliniyor. Bu sıcaklık ölçerle A ve B gibi iki sistemin sıcaklığı ölçülüyor.

a) $\theta_A > \theta_B$ ise ısı akışı hangi yönde olur?

b) $\theta_A > \theta_B$ ise ısı akışı olur mu?

c) Isı akışının olmadığı bir q değeri olabilir mi?



Şekil 3.11. Sulu sıcaklık ölçerde q, T diyagramı.

2. 300K sıcaklığındaki bir makroskopik sistemin enerjisi 10^{-3} eV artarsa, girilebilir durumların sayısındaki artış ne kadardır? (k =1.38x10^{-23} J/K).

3. Herbirinin spini 1/2 ve magnetik momenti μ_o olan N tane parçacık H magnetik alanı içine yerleştiriliyor.

H yönündeki parçacık sayısı N_α ve-H yönündeki de N_β olsun.

Sistemin,

a) Entropisini,

b) Sıcaklığını,

c) Enerjisini,

d) Isı sığasını,

bilinenler cinsinden ifade ediniz.

4. Kütlesi 0.8 kg olan bir kalorimetre kabına, 313K sıcaklığında 0.2kg su ile 273K sıcaklığında 0.04kg buz atılıyor.

a) Sisitemin son sıcaklığı nedir?

b) Entropi değişimi nedir?

c) Sistemin sıcaklığını 313K ne çıkarmak için ne kadar iş yapılmalıdır? (C_{su} = 4180J(kg.K), C_{kap} = 180 J/(kg.K) ve 273K sıcaklığındaki bir kg buzu, aynı sıcaklıkta bir kg su durumuna getirmek için gerekli enerji 333x10^3J/kg dir).

5. Bir metalin, normal ve aşırı iletken durumundaki ısı sığası sırasıyla,

$$C_n = NT, \qquad C_a = AT^3$$

dür. Metal, belli bir T_k ($0 \leq T \leq T_k$) sıcaklığında normal durumdan aşırı iletken duruma geçerken, herhangi bir ısı alış-verişi olmadığına göre,

$$C_n\left(T_k\right) = \frac{1}{3} C_a\left(T_k\right)$$

olduğunu gösteriniz.

6. A sistemi, T sıcaklığındaki B sistemi ile ısıl etkileşmeye bırakılıyor. A ve B arasında ısıl dengenin sağlanması için,

$$\Delta F \leq 0$$

olduğunu gösteriniz. Burada F, E-TS biçiminde tanımlanan serbest enerjidir.

7. Bölüm II. Örnek Çözüm 6 daki sistemin enetropisini ifade ediniz.

8. Örnek Çözüm 3 deki incelemeyi, spinleri sıfır olan bozon parçacıkları için sürdürünüz.

9. +300K mutlak sıcaklığındaki bir A sistemi, -300K mutlak sıcaklığındaki bir B sistemiyle ısıl etkileşmeye bırakılıyor. Sistemler arasında ısıl denge kurulduğu zaman elde edilen ortak mutlak sıcaklık kaç Kelvin dir?

10. Başlangıçta sıcaklıkları aşağıda verilen A ve B sistemleri ısıl etkileşmeye bırakılıyor. Aralarında ısıl denge kurulduğu varsayıldığına göre ortak sıcaklıkları nedir?

A Sisteminin Sıcaklığı	**B Sisteminin Sıcaklığı**
a) pozitif mutlak sıcaklık	pozitif mutlak sıcaklık
b) pozitif mutlak sıcaklık	negatif mutlak sıcaklık
c) negatif mutlak sıcaklık	negatif mutlak sıcaklık

IV. İSTATİSTİK FİZİKTE DAĞILIM FONKSİYONLARI

4.1. Amaç

Daha önceki Bölümlerde söylendiği gibi, İstatistik Fiziğin temel amacı, denge durumunda olan sistemlerin fiziksel özelliklerini incelemektir. Denge durumunda olan bir sistemin en belirgin özelliği ise, sistemi oluşturan parçacıkların sistem içinde en olası dağılım göstermesidir.

Bir parçacıklar sisteminin en olası dağılımı, o sistemin makroskopik durumunu belirler ve makroskopik durum çok sayıda mikroskopik durumdan oluşur. O halde, bir sistemi denge durumunda incelemek için herşeyden önce onun istatistiksel ağırlığının belirlenmesi gerekecektir. Bu işlem, İkinci Bölüm'de sistemi oluşturan parçacıkların özelliklerine göre ayrı ayrı yapıldı ve herhangi bir k. makroskopik durumunun istatistiksel ağırlığı, MB, BE ve FD parçacıkları için, sırasıyla,

$$\Omega_k(\mathrm{MB}) = N\,! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \tag{4.1}$$

$$\Omega_k(\mathrm{BE}) = \prod_i \frac{(g_i + N_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!} \tag{4.2}$$

$$\Omega_k(\mathrm{FD}) = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \tag{4.3}$$

olarak bulunmuştu.

Bu bağıntılarda genel g_i niceliği, sistemin i. enerji düzeyindeki enerji durumlarını belirleyen çakışma sayısını ve N_i de i. enerji düzeyine yollanan parçacık sayısını belirlemektedir.

Bu Bölüm de yukarıda yazılan üç bağıntıdan yararlanarak, değişik özellikler taşıyan bazı sistemlerde, parçacıkların dağılım fonksiyonlarını oluşturmaya çalışacağız. Bu bağıntıların oluşturulmasında,

$$N = \sum_i N_i = \textbf{Değişmez} \tag{4.4}$$

ve

$$E = \sum_i \varepsilon_i N_i = \textbf{Değişmez} \tag{4.5}$$

eşitlikleri gözönünde tutulacaktır. Yani, fotonlar dışında, tüm sistemlerde toplam parçacık sayısı ile toplam enerjinin korunduğunu varsayacağız. Bu varsayım fononlarda da geçerlidir.

4.2. Bozon Dağılım Fonksiyonu

Şimdi, bozonlardan oluşan bir sistem ele alalım. Bu sistemin denge durumunda olması demek, parçacıkların sistem içinde gelişigüzel bir dağılım göstermesi demektir. Bu ise (4.2) bağıntısı ile verilen istatistiksel ağırlığın en büyük olduğu duruma karşı gelir. Ω_k en büyük değerine ulaştığı zaman, $\ln\Omega_k$ da en büyük değerine ulaşacağı için, bundan sonra işlemleri $\ln\Omega_k$ üzerine yapacağız.

$N_i >> 1$ alınmak üzere, (4.2) bağıntısında 1 sayısı atılırsa,

$$\ln\Omega_k = \sum_i \left[\ln(N_i + g_i)! - \ln g_i! - \ln N_i!\right]$$

bulunur. Burada Stirling yaklaşımı kullanılırsa,

$$\ln\Omega_k = \sum_i \left[(g_i + N_i)\ln(g_i + N_i) - g_i \ln g_i - N_i \ln N_i\right]$$

$$= \sum_i \left\{ N_i \ln\left(1 + \frac{g_i}{N_i}\right) + g_i \ln\left(1 + \frac{N_i}{g_i}\right)\right\} \tag{4.6}$$

elde edilir.

Bu bağıntının en büyük değerini bulmada, **Lagrange Çarpanları** yöntemini kullanacağız. Sistemin denge durumuna ulaşmasında, iki önemli kısıtlama vardır. Bunlardan birisi toplam enerjinin, öteki de toplam parçacık sayısının korunmasıdır. O halde, (4.4) ve (4.5) bağıntısından,

$$\phi_1 = N - \sum_i N_i = 0 \tag{4.7}$$

$$\phi_2 = E - \sum_i \varepsilon_i N_i = 0 \tag{4.8}$$

yazılır.

Buna göre, Lagrange denklemi,

$$\frac{\partial}{\partial N_i}\left\{\ln\Omega_k + \alpha\phi_1 + \beta\phi_2\right\} = 0 \tag{4.9}$$

olacaktır. Burada, α ve β niceliklerine Lagrange katsayıları denir ve sıcaklık ve kimyasal potansiyel cinsinden,

$$\alpha = -\mu/kT, \quad \beta = 1/kT \tag{4.10}$$

biçiminde tanımlanmıştır.

O halde, (4.6), (4.7) ve (4.8) bağıntıları (4.9) ile verilen Lagrange denkleminde yerine konulursa,

$$\sum_i \frac{\partial}{\partial N_i}\left\{N_i \ln\left(1+\frac{g_i}{N_i}\right) + g_i \ln\left(1+\frac{N_i}{g_i}\right) + \alpha\left(N - N_i\right) + \beta\left(E - \varepsilon_i N_i\right)\right\} = 0$$

elde edilir. Türev işlemi yapılırsa,

$$\sum_i \left\{\ln\left(1+\frac{g_i}{N_i}\right) - \alpha - \beta\varepsilon_i\right\} = 0$$

bulunur. Bu bağıntı, i nin tüm değerleri için sağlandığından, herhangi bir i değeri içinde sağlanır. Yani,

$$\ln\left(1 + g_i/N_i\right) - \alpha - \beta\varepsilon_i = 0 \tag{4.11}$$

yazılabilir. Buradan da,

$$\frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} - 1}$$

bulunur.

Burada, $N_i/g_i = \bar{n}_i$, i kuantum durumundaki ortalama parçacık sayısıdır. Buna göre,

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} - 1} \tag{4.12}$$

biçiminde yazılan (4.12) bağıntısına **Bozon Dağılım Fonksiyonu** adı verilir.

4.3. Fermiyon Dağılım Fonksiyonu

Fermiyon dağılım fonksiyonu da, bozon dağılım fonksiyonunu bulurken yaptığımız işlemlere benzer işlemlerle bulunabilir. O halde, (4.3) bağıntısının ln i alınırsa,

$$\ln\Omega_k = \sum_i \left[\ln g_i! - \ln N_i! - \ln(g_i - N_i)!\right] \tag{4.13}$$

elde edilir. Burada da Stirling yaklaşımı kullanılırsa,

$$\ln\Omega_k = \sum_i \left\{ N_i \ln\left(\frac{g_i}{N_i} - 1\right) - g_i \ln\left(1 - \frac{N_i}{g_i}\right)\right\} \tag{4.14}$$

bulunur.

Fermiyon sisteminin denge durumuna ulaşmasında, (4.4) ve (4.5) ile verilen koşulların sağlanması gerektiği için, (4.9) Lagrange denklemi burada da geçerlidir. O halde (4.7), (4.8) ve (4.14) bağıntıları (4.9) Lagrange denkleminde kullanılırsa,

$$\sum_i \frac{\partial}{\partial N_i}\left\{ N_i \ln\left(\frac{g_i}{N_i} - 1\right) - g_i \ln\left(1 - \frac{N_i}{g_i}\right) + \alpha(N - N_i) + \beta(E - \varepsilon_i N_i)\right\} = 0$$

olacaktır. Türev işlemi yapıldığında,

$$\sum_i \left\{ \ln\left(\frac{g_i}{N_i} - 1\right) - \alpha - \beta\varepsilon_i \right\} = 0$$

bulunur. Bu bağıntı i nin tüm değerleri için sağlandığından,

$$\ln\left\{\left(\frac{g_i}{N_i}-1\right)-\alpha-\beta\varepsilon_i\right\}=0 \tag{4.15}$$

yazılabilir. Buradan da,

$$\frac{N_i}{g_i}=\frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}+1} \tag{4.16}$$

bağıntısına ulaşır. Ni/gi = $\bar{n}_i$, i. kuantum durumundaki ortalama parçacık sayısı olduğu için,

$$\bar{n}_i=\frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}+1} \tag{4.17}$$

biçiminde yazılan (4.17) **Fermiyon Dağılım Fonksiyonu** adı verilir.

(4.12) ve (4.17) bağıntıları karşılaştırıldığı zaman görülür ki, Bozon ve Fermiyon'ların dağılım fonksiyonları aynı matematiksel biçime sahiptir. İkisi arasındaki tek fark, paydalarında, birine-1 ve ötekine +1 gelmesidir.

4.4. Foton Dağılım Fonksiyonu

Şimdi de, yalıtık bir oyuk içindeki elektromagnetik ışımaya karşı gelen dağılım fonksiyonunu bulmaya çalışalım. Böyle bir sisteme **foton gazı** adı verilir. Bilindiği gibi, birbirinden ayırdedilemeyen parçacıklar türünde olan fotonların enerji,

$$\varepsilon_i=\hbar\omega_i \tag{4.18}$$

ve momentumu da,

$$P_i=\frac{\varepsilon_i}{c}=\frac{\hbar\omega_i}{c}=\frac{h\upsilon_i}{c}=\frac{h}{\lambda_i} \tag{4.19}$$

dir. (4.19) bağıntısında υ_i ve λ_i sırasıyla, frekans ve dalgaboyunu göstermektedir.

Fotonların birbirinden ayırdedilemeyen ve 1 spinli parçacıklar olmaları, onların Bose-Einstein istatistiğine uyduğunu göstermektedir. Buna göre, foton dağılım fonksiyonunun, Bozon dağılım fonksiyonu biçiminde olması beklenir. Ancak, fotonlar oyuk içinde duvarlarla çarpışacakları için sürekli bir biçimde soğurulacak ve yeniden salınacaklardır. Bu nedenle, foton gazının denge durumunu incelerken (4.4) ile verilen toplam parçacık sayısının korunması koşulu sağlanmayacaktır. Buna karşın oyuk yalıtık olduğu için toplam enerji korunumu sağlanır. O halde, foton gazının denge durumunu belirleyen Lagrange denklemi, (4.11) bağıntısının yalnızca (4.8) kısaltması gözönüne alınarak yazılan biçimi olacaktır. Yani fotonlar için Lagrange denklemi,

$$\ln\left(1+\frac{g_i}{N_i}\right)-\beta\varepsilon_i=0 \qquad (4.20)$$

olacaktır. Bu bağıntı, Ni/gi biçiminde düzenlenirse,

$$\frac{N_i}{g_i}=\frac{1}{e^{\beta\varepsilon_i}-1}$$

bulunur. Burada Ni/gi = $\bar{n}_i$, i. kuantum durumundaki ortama foton sayısını göstermek üzere,

$$\bar{n}_i=\frac{1}{e^{\beta\varepsilon_i}-1} \qquad (4.21)$$

bağıntısına, **Foton Dağılım Fonksiyonu** denir.

4.5. Fonon Dağılım Fonksiyonu

Foton incelemesine benzer biçimde, bir katı örgü içindeki atomların, örgü noktaları civarındaki esnek titreşimleri de incelenebilir. Böyle bir sistem, fonon adı verilen ve birbirinden ayırdedilemeyen parçacıkların oluşturdğu bir gaz sistemi, **fonon gazı**, olarak ele alınabilir.

Fotonlarda olduğu gibi fononlar da, titreşen atomlar tarafından sürekli olarak soğurulduğu ve salındığı için gözönüne alınan fonon gazında toplam parçacık sayısı korunumlu değildir. Bu nedenle, fonon gazının denge durumundaki dağılım fonksiyonu, foton dağılım fonksiyonu ile aynı olacaktır. Yani bir fonon gazında dağılım fonksiyonu,

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_i} - 1} \tag{4.22}$$

dir. Burada $\bar{n}_i$, i. kuantum durumundaki ortalama fonon sayısını verir.

4.6. Maxwell-Boltzmann Dağılım Fonksiyonu

Bundan önceki Kesimlerde, birbirinden ayırdedilemeyen, temelde Bose-Einstein ya da Fermi-Dirac istatistiğine uyan parçacıklar için dağılım fonksiyonunu oluşturmaya çalıştık. Şimdi de, birbirinden ayırdedilebilen parçacıklardan oluşan bir sistem için dağılım fonksiyonu oluşturalım.

Uygulanacak yöntem, yine önceki Kesimlerde uygulanan yöntem olacaktır. Buna göre, birbirinden ayırdedilebilen parçacıklardan oluşan bir sistemin istatistiksel ağırlığını veren (4.1) bağıntısının ln i alınırsa,

$$\ln\Omega_k = \ln N! + \sum_i \left\{ N_i \ln g_i - \ln N_i! \right\}$$

bulunur. Stirling yaklaşımı kullanılarak,

$$\ln\Omega_k = N\ln N + \sum_i N_i \ln\frac{g_i}{N_i} \tag{4.23}$$

bulunur.

Sistemin denge durumuna ulaşması, (4.4) ve (4.5) eşitlikleri ile verilen kısıtlamalar altında olacağı için, Lagrange denklemi (4.9) dakine benzer olacaktır. O halde, (4.23) bağıntısını kullanarak

$$\sum_i \frac{\partial}{\partial N_i}\left\{ N\ln N + N_i \ln\frac{g_i}{N_i} + \alpha\left(N - N_i\right) + \beta\left(E - \varepsilon_i N_i\right)\right\} = 0$$

bulunur. Burada türev alınırsa,

$$\sum_i \left\{ \ln\frac{g_i}{N_i} - 1 - \alpha - \beta_{\varepsilon i} \right\} = 0$$

bulunur. Bu bağıntı, i nin tüm değerleri için ayrı ayrı sağlandığında,

$$\ln\frac{g_i}{N_i}-1-\alpha-\beta\varepsilon_i=0 \qquad (4.24)$$

yazılabilir. Bu bağntı Ni/gi biçiminde düzenlenirse,

$$\frac{N_i}{g_i}=\frac{1}{e^{1+\alpha+\beta\varepsilon_i}} \qquad (4.25)$$

bulunur. Burada (Ni/gi) = $\bar{n}_i$, i. girilebilir durumdaki ortalama parçacık sayısı olmak üzere,

$$\bar{n}_i=\frac{1}{e^{1+\alpha+\beta\varepsilon_i}} \qquad (4.26)$$

bağıntısına **Maxwell-Boltzmann Dağılım Fonksiyonu** denir.

Bu fonksiyonu daha değişik biçimde yazabiliriz. Örneğin, (4.26) nın her iki yanını i üzerinden toplarsak,

$$\sum_i \bar{n}_i = e^{-1-\alpha}\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}=N$$

olur. Buradan,

$$e^{-1-\alpha}=\frac{N}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}}$$

elde edilir.

Bu değer, (4.26) da yerine konursa, Maxwell-Boltzmann dağılım fonksiyonu, daha alışılmış bir biçimde yazılır:

$$\bar{n}_i = N\frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}}=N_o e^{-\beta\varepsilon_i} \qquad (4.27)$$

Burada,

$$N_o = N/\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} \qquad (4.28)$$

kısaltması yapıldı.

Sonuç olarak ε enerjili bir tek kuantum durumunda ve T sıcaklığında denge durumunda olan bozon ve fermiyon sisteminin dağılım fonksiyonu,

$$\bar{n}(\varepsilon)=\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}\pm 1} \tag{34.29}$$

olacaktır. Burada (+) fermiyonlar için ve (-) de bozonlar için geçerlidir. Bu bağıntı, bozon ya da fermiyonların, enerjisi ε olan bir tek kuantum durumuna yerleştirilmesi olasılığı olarak tanımlanır.

Öte yandan, T sıcaklığında bir oyuk içinde fotonlar ile bir katı örgüdeki titreşimleri belirleyen fononların, enerjisi ε olan bir tek kuantum durumunda bulunma olasılıkları,

$$\bar{n}(\varepsilon)=\frac{1}{e^{\varepsilon/kT}-1} \tag{4.30}$$

dir, diyebiliriz.

Yine, birbirinden bağımsız parçacıkların oluşturduğu T sıcaklığındaki bir sistemde, parçacıkların enerjisi ε olan bir tek girilebilir durumda bulunma olasılığı,

$$\bar{n}(\varepsilon)=N_o e^{-\varepsilon/kT} \tag{4.31}$$

olacaktır.

Bir enerji durumundaki parçacık sayısı negatif olamaz. Bu nedenle, (4.29) bağıntısında $\bar{n}(\varepsilon)>0$ olması için,

$$e^{(\varepsilon-\mu)/kT}\geq 1 \tag{4.32}$$

olmalıdır. Bunun sağlanması için kimyasal potansiyelin,

$$\mu\leq o \tag{4.33}$$

olması gerekir.

4.7. Klasik Yaklaşımda Dağılım: Boltzmann Dağılım Fonksiyonu

(4.29) bağıntısı ile verilen bozon ve fermiyon dağılım fonksiyonlarını ele alalım. Diyelim ki, bozon ya da fermiyon sisteminde, kuantum durumu başına düşen ortalama parçacık sayısı çok küçük olsun. Yani,

$$\bar{n}(\varepsilon)=\frac{N_i}{g_i}<<1\ ,\ N_i<<g_i \tag{4.34}$$

olsun. (4.29) bağıntısının bu koşulu sağlayabilmesi için,

$$e^{(\varepsilon-\mu)/kT}>>1 \tag{4.35}$$

olmalıdır. Bu demektir ki, oldukça yüksek ε enerji değerlerinde, (4.29) bağıntısının paydasındaki ± 1 gözardı edilebilir. Buna göre dağılım fonksiyonu,

$$\bar{n}_k(\varepsilon)=\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}} \tag{4.36}$$

biçimini alır. Görülüyor ki, (4.34) ya da (4.35) yaklaşımı altında hem bozon ve hem de fermiyon sisteminin denge durumu, aynı dağılım fonksiyonu ile belirlenir. Bu dağılım fonksiyonuna **Klasik** ya da **Boltzmann dağılım fonksiyonu** adı verilir.

Şimdi (4.36) bağıntısının iki yanının, tüm i kuantum durumları üzerine, toplamını alalım:

$$\sum_i n_k(\varepsilon_i)=\sum_i e^{\mu/kT}e^{-\beta\varepsilon_i}=N$$

bulunur. Burada, eşitliğin birinci yanı sistemdeki toplam parçacık sayısıdır ve $e^{\mu/kT}$ toplama dışına alınacağı için,

$$e^{\mu/kT}=\frac{N}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}} \tag{4.37}$$

bulunur. Bu değer (4.36) da kullanılırsa,

$$\bar{n}_k(\varepsilon) = N\frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}} \tag{4.38}$$

elde edilirdi. Bu bağıntı, Maxwell-Boltzmann istatistiğe uyan parçacıklar için türetilen ve (4.27) ile verilen bağıntı ile aynıdır.

O halde, (4.35) bağıntısı uyarınca, yüksek sıcaklıklarda , ya da girilebilir durum sayısı başına düşen parçacık sayısının çok küçük olduğu durumlarda, ayırdedilebilen parçacıkların uyduğu Bose-Einstein ve Fermi-Dirac dağıtım fonksiyonları aynı dağılım fonksiyonuna ulaşır. Yani yüksek sıcaklıklarda,

$$\bar{n}_k(\varepsilon) = \bar{n}_{FD}(\varepsilon) = \bar{n}_{BE}(\varepsilon) = e^{-(\varepsilon-\mu)/kT} \tag{4.39}$$

dir. Boltzmann dağılım fonksiyonu, tek atomlu ideal gazların sıcaklığa ilişkin özelliklerini ortaya koymada büyük bir başarı ile uygulanabilir. Bu özellikler arasında: entropi, kimyasal potansiyel, ısı sığası, molekülsel hız dağılımı sayılabilir.

4.8. Örnek Çözümler

1. Bozonlarda Entropi, Sıcaklık ve Kimyasal Potansiyel.

Bozonların entropisini, sıcaklığını ve kimyasal potansiyelini ifade ediniz.

Genel entropi tanımından,

$$S = k\ln\Omega_k \tag{4.40}$$

idi. Burada Ω_k (4.2) bağıntısı ile verilmektedir. Eğer, N_i, $g_i >> 1$ ise,

$$\Omega_k = \prod_i \frac{(g_i + N_i)!}{g_i! N_i!}$$

yazılır. Burada ln alınır ve Stirling yaklaşımı kullanılırsa,

$$\ln\Omega_k = \sum_i \left\{ N_i \ln\left(1 + \frac{g_i}{N_i}\right) + g_i \ln\left(1 + \frac{N_i}{g_i}\right) \right\} \tag{4.41}$$

bulunur. O halde, sistemin entropisi,

$$S = k\sum_i \left\{ N_i \ln\left(1+\frac{g_i}{N_i}\right) + g_i \ln\left(1+\frac{N_i}{g_i}\right)\right\} \tag{4.42}$$

elde edilir.

Sistemin sıcıklığı ise,

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \tag{4.43}$$

ile verilmektedir. Sistemin girilebilir kuantum durumları değişmez varsayılırsa, (4.42) bağıntısından entropi, değişken olarak yalnızca parçacık sayısını içerecektir. O halde sıcaklık,

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial N_i}\frac{\partial N_i}{\partial E} \tag{4.44}$$

olacaktır. Buna göre,

$$\frac{1}{T} = k\sum_i \left\{ \ln\left(1+\frac{g_i}{N_i}\right)\right\} \frac{\partial N_i}{\partial E} \tag{4.45}$$

bulunur.

Sistemin kimyasal potansiyeline gelince, Bölüm III de tanım olarak,

$$\mu = -T\frac{\partial S}{\partial N}$$

ile verilmişti. O halde, (4.42) bağıntısından,

$$\mu = -kT\sum_i \ln\left(1+\frac{g_i}{N_i}\right) \tag{4.46}$$

olacaktır. (4.45) bağıntısındaki $\ln(1 + g_i / N_i)$ yerine (4.11) bağıntısı kullanılırsa,

$$\frac{1}{T} = k\sum_i \{\alpha + \beta\varepsilon_i\}\frac{\partial N_i}{\partial E} \tag{4.47}$$

bulunur.

Öte yandan (4.4) ve (4.5) bağıntılarına göre,

$$E = \sum_i \varepsilon_i N_i$$

olduğu için,

$$\frac{\partial E}{\partial E} = 1 = \sum_i \varepsilon_i \frac{\partial N_i}{\partial E} \tag{4.48}$$

ve

$$N = \sum_i N_i$$

den de,

$$\frac{\partial N}{\partial E} = 0 = \sum_i \frac{\partial N_i}{\partial E} \tag{4.49}$$

bulunur. (4.48) ve (4.49) bağıntıları (4.47) bağıntısında kullanılırsa, $\beta = 1/kT$ bulunur. Böylece dağılım fonksiyonlarını bulurken kullandığımız Lagrange denklemindeki β çarpanının değerini bulmuş olduk.

Öte yandan yukarıdaki bozon sisteminin klasik yaklaşıma uyduğunu varsayalım. Bu durumda, $g_i >> N_i$ olacağı için (4.42) bağıntısında,

$$\ln\left(1 + \frac{g_i}{N_i}\right) \cong \ln\frac{g_i}{N_i}$$

ve

$$\ln\left(1 + \frac{N_i}{g_i}\right) \cong \frac{N_i}{g_i}$$

yaklaşık değerleri kullanırsa,

$$S_k(\text{bozon}) = k\sum_i \{N_i \ln(g_i/N_i) + N_i\}$$
$$= kN + \sum_i N_i \ln(g_i/N_i) \qquad (4.50)$$

bulunur. Ya da, ln içindeki g_i / N_i oranı yerine, (4.38) kullanılırsa,

$$S_k(\text{bozon}) = kN + k\sum_i N_i \ln\left(\frac{\xi}{N} e^{\beta\varepsilon_i}\right)$$
$$= kN + k\sum_i N_i \left\{\ln\left(\frac{\xi}{N}\right) + \beta\varepsilon_i\right\} \qquad (4.51)$$
$$= kN\left\{\ln\frac{\xi}{N} + \frac{\beta E}{N} + 1\right\}$$

olacaktır. Yukarıdaki işlemlerde,

$$\xi = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT} \qquad (4.52)$$

kısaltması yapıldı.

2. BE, FD MB İstatistiğinde $\bar{n}$ ile μ arasındaki ilişki.

Bozon, fermiyon ve Maxwell-Boltzmann dağılımı gösteren sistemlerde, ortalama parçacık sayısının kimyasal potansiyele göre değişimini inceleyiniz.

Bozonlar için, (4.29) bağıntısından,

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu} = \frac{\partial}{\partial \mu}\left\{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1\right\}^{-1}$$
$$= \frac{1}{kT} e^{(\varepsilon-\mu)/kT}\left\{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1\right\}^{-2}$$

elde edilir. Burada, (4.29) bağıntısından elde edilen,

$$e^{(\varepsilon-\mu)/kT} = (1+\bar{n})/\bar{n}$$

eşitliği kullanılırsa,

$$\left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu}\right)_{\text{Bozon}} = \frac{1}{kT}\bar{n}\left(\bar{n}+1\right) \tag{4.53}$$

bulunur.

Yine (4.29) bağıntısından fermiyonlar için,

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu} = \frac{\partial}{\partial \mu}\left\{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1\right\}^{-1}$$
$$= \frac{1}{kT}e^{(\varepsilon-\mu)/kT}\left\{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1\right\}^{-2}$$

elde edilir. Burada da,

$$e^{(\varepsilon-\mu)/kT} = \left(1-\bar{n}\right)/\bar{n}$$

olduğu için,

$$\left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu}\right)_{\text{Fermiyon}} = \frac{1}{kT}\bar{n}\left(1-\bar{n}\right) \tag{4.54}$$

bulunur.

Son olarak Maxwell-Boltzmann dağılım fonksiyonundan,

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu} = \frac{\partial}{\partial \mu}e^{-(\varepsilon-\mu+1)/kT}$$
$$= \frac{1}{kT}e^{-(\varepsilon-\mu+1)/kT}$$

olduğu için,

$$\left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu}\right)_{\text{MB}} = \frac{\bar{n}}{kT} \tag{4.55}$$

bulunur.

Kimyasal potansiyel, parçacıkların sistemin alt kesimleri arasındaki yayılmalarını belirlediği için (4.53-4.55) bağıntıları, sırasıyla, bozon, fermiyon ve Maxwell-Boltzmann parçacıklarının dağılganlığının bir ölçüsü olacaktır. Buna göre, örneğin, ortalama parçacık sayısının bire eşit olduğu durumda dağılganlık, sırasıyla 2,0 ve 1 olacaktır.

Bu sonuç fermiyonlar için kolay anlaşılır bir sonuçtur. Çünkü, Pauli dışarlama ilkesine göre bir enerji durumunda yalnızca bir tek fermiyon bulunabilir. O halde, $n=1$ e karşı gelen dolu bir enerji durumunda dalgalanma sıfır olacaktır. Aynı şekilde yüksek enerji değerlerinde $\bar{n}=0$ a karşı gelen boş enerji durumlarında da dalgalanma sıfırdır.

Bozonlarda ise durum fermiyonlarınkinin tersidir. Yani bozon sisteminde dalgalanma oldukça büyüktür. Bunun fiziksel anlamını ortaya koymaya çalışalım. Bozon sistemini g tane alt sisteme bölelim ve sistemdeki toplam parçacık sayısına $\bar{n}g$ diyelim.

Birbirinden ayırdedilemeyen parçacıklar için g tane alt sistemin her birinde $\bar{n}$ tane parçacık bulmanın yolu birdir. Oysa parçacıkların tümünü bir tek sistemde bulmanın yolu ise g dir, çünkü g tane sistem vardır. İşte, bozonlarda dalganmanın büyük olmasının nedeni budur.

3. İki Bozonun Aynı Kuantum Durumunda Bulunma Olasılığı.

İki bozonun verilen bir kuantum durumunda bulunma olasılığı ile iki klasik parçacığın aynı kuantum durumda bulunma olasılığını karşılaştırınız.

Bu soruyu çözmek için, iki parçacıklı sistemi niteleyen Schrödinger denklemini sağlayan dalga fonksiyonunun özelliğinden yararlanalım. Parçacıkları 1 ve 2 ile gösterelim. α ve β'da, parçacıkların uzaysal ve spin durumlarını belirlesin. O halde, 1 parçacığı, α uzaysal ve spin kuantum durumunda iken dalga fonksiyonu $\psi_\alpha(1)$ ve 2 parçacığı, β uzaysal ve spin kuantum durumunda iken dalga fonksiyonu $\psi_\beta(2)$ olsun.

Böylece, iki parçacığın oluşturduğu toplam sistemi niteleyen dalga fonksiyonu,

$$\psi_T = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) \tag{4.56}$$

olacaktır. Oysa iki parçacığın yerdeğiştirmesine karşı gelen dalga fonksiyonu,

$$\psi_T = \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2) \tag{4.57}$$

dir, yani bu kez 1 parçacığı β ve 2 parçacığı da α durumundadır.

Böyle bir sistemde ölçülebilen bir fiziksel niceliğin, parçacıkların yerdeğiştirmesine nasıl bağlı olduğuna bakalım. Diyelim ki, bakmak istediğimiz fiziksel nicelik olasılık yoğunluğu olsun. Toplam dalga fonksiyonuna bağlı olasılık yoğunluğu, (4.56) eşitliği için,

$$p = \psi_T^* \psi_T = \psi_\alpha^*(1)\psi_\beta^*(2)\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) \tag{4.58}$$

ve (4.57) eşitliği için de,

$$p' = \psi_T^* \psi_T = \psi_\beta^*(1)\psi_\alpha^*(2)\psi_\beta(1)\psi_\alpha(2) \tag{4.59}$$

biçiminde yazılır.

1 parçacığının uzaysal koordinatı, α durumunda iken (x, y, z) ve β durumunda iken de (x', y', z') olsun. Buna göre (4.58) bağıntısında 1 parçacığı (x, y, z) ve 2 parçacığı da (x', y', z') koordinatına sahiptir. Oysa, (4.59) bağıntısında 1 parçacığı (x', y', z'), 2 parçacığı da (x, y, z) koordinatına sahitir. Bunun sonucu olarak p ve p' olasılık yoğunlukları birbirinden farklıdır. Öte yandan (4.59) eşitliğinin sağ tarafında 1 ve 2 parçacıklarının yerdeğiştirmesinden elde edilebilecek bir niceliktir. O halde, birbirinden ayırdedilebilen parçacıkların yerdeğiştirmesi durum yoğunluğunu değiştirir.

Bozonlar gibi birbirinden ayırdedilemeyen parçacıkların yerdeğiştirmesi ölçülebilen bir nicelik olan durum yoğunluğu etkilememelidir. Yani p = p' olmalıdır. Bu nedenle, ne 1 parçacığının α ve 2 parçacığının β durumunda olduğunu gösteren (4.56) dalga fonksiyonu, ne de 1 parçacığının β ve 2 parçacığının α durumunda olduğunu gösteren (4.57) dalga fonksiyonu bozon parçacıklarını tam olarak belirleyebilir.

Oysa, (4.56) ile (4.57) dalga fonksiyonlarının karışımı olarak yazılan ve birine **simetrik** ötekine de **antisimetrik** dalga fonksiyonu adı verilen iki dalga fonksiyonu, biribirinden ayırdedilemeyen parçacıkları tam olarak niteler. Bu dalga fonksiyonları sırasıyla,

$$\psi^S = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)\right\} \tag{4.60}$$

$$\psi^A = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)\right\} \tag{4.61}$$

dır. Burada, ψ^S bozonları, ψ^A da fermiyonları niteleyen dalga fonksiyonlarıdır. O halde, (4.60) ile verilen simetrik ψ^S dalga fonksiyonunu kullanarak olasılık

yoğunluğunu bulalım.

$$p=\frac{1}{2}\left\{\psi_\alpha^*(1)\psi_\beta^*(2)+\psi_\beta^*(1)\psi_\alpha^*(2)\right\}\left\{\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)+\psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)\right\}$$
$$=\frac{1}{2}\{2\}$$
$$=1$$

bulunur. Şimdi de p'yü bulalım.

$$p'=\frac{1}{2}\left\{\psi_\alpha^*(1)\psi_\beta^*(2)-\psi_\beta^*(1)\psi_\alpha^*(2)\right\}\left\{\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)-\psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)\right\}$$
$$=\frac{1}{2}\{2\}$$
$$=1$$

bulunur. Yani p = p'dür.

Şimdi sorulan soruyu yanıtlayalım. İki parçacığın da aynı kuantum durumunda bulunması isteniyor. Parçacıkların klasik parçacık özelliği taşıdığı durumda, (4.56)da $\alpha = \beta$ alınırsa,

$$\psi_k=\psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2)$$

bulunur. O halde, olasılık yoğunluğu,

$$p_k=\psi_k^*\psi_k=\psi_\alpha^*(1)\psi_\alpha^*(2)\psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2)$$
$$=1$$

bulunur. Öte yandan, bozonlar için (4.60) da $\alpha = \beta$ alınırsa,

$$p_{Bozon}=\frac{1}{2}\left\{\psi_\alpha^*(1)\psi_\alpha^*(2)+\psi_\alpha^*(1)\psi_\alpha^*(2)\right\}\left\{\psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2)+\psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2)\right\}$$
$$=\frac{1}{2}\{4\}=2=2! \qquad (4.63)$$

bulunur.

Demek ki, iki bozonu aynı kuantum durumuna yerleştirmek, iki klasik parçacığı aynı kuantum durumuna yerleştirmekten daha kolaydır. Bu bağıntı n tane bozon için genelleştirildiği zaman denebilir ki, n tane bozonu aynı kuantum durumuna yerleştirmek n tane klasik parçacığı yerleştirmekten n! kez daha kolaydır. Bu durum parçacıkların kuantum mekaniksel olarak birbirinden ayırdedilemez olmaları özelliğinden kaynaklanmaktadır.

4. n Bozonlu Bir Sistemin n+1 Bozonlu Bir Sistem Olma Olasılığı.

Enerji durumları arasında parçacık geçişi olduğu bilinen bir bozon sisteminde, n tane bozonun bulunduğu son kuantum durumuna bir bozonun daha geçme olasılığı nedir?

Diyelim ki, bir tek bozonun, boş bir kuantum durumuna geçme olasılığı p olsun. Eğer kuantum mekaniğinin yol açtığı ayırdedilemez parçacıklar özelliği gözardı edilirse, aynı kuantum durumuna n tane bozonun geçme olasılığı,

$$W_n = p\ p\ .....\ p = p^n \tag{4.64}$$

olacaktır, tıpkı biribirinden istatistiksel olarak bağımsız olayların toplam olasılığı gibi. Oysa kuantum mekaniksel olarak ayırdedilmez özelliği gözönüne alınırsa, aranan olasılık 3. Örneğin sonucundan:

$$W_n(\text{Bozon}) = W_n n! = p^n n! \tag{4.65}$$

Olmalıdır. O halde bu kuantum durumuna bir bozon daha geçerse,

$$W_n(\text{Bozon}) = W_{n+1}(n+1)! = p^{n+1}(n+1)!$$

Ya da,

$$\begin{aligned} W_{n+1}(\text{Bozon}) &= pp^n(n+1)n! \\ &= p(n+1)W_n(\text{Bozon}) \end{aligned} \tag{4.66}$$

yazılır. O halde,

$$\frac{W_{n+1}(\text{Bozon})}{W_n(\text{Bozon})} = (n+1)P \tag{4.67}$$

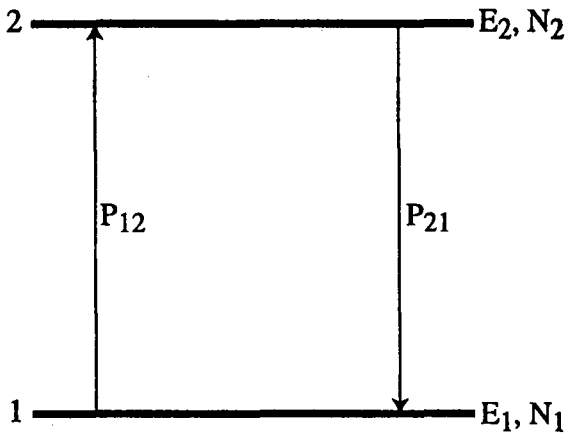
bulunur.

Demek ki, önceden n tane bozonla dolu olan bir kuantum durumuna bir bozon daha yollama olasılığı (1+n)P olacaktır. Burada P bir klasik parçacığın bir kuantum durumunda olma olasılığı olduğu için, n tane bozonla dolu bir kuantum durumuna 1 bozon daha yollama, bir klasik parçacık yollamadan (1+n) kez daha kolaydır.

5. İki Düzeyli Bir Sistemde Geçiş Olasılığı.

Enerji değerleri E_1, E_2 ve parçacık sayıları N_1, N_2 olan iki enerji düzeyli bir sistemde düzeyler arasındaki geçiş olasılıklarını, a) Klasik, b) Bozon, c) Fermiyon parçacıkları için inceleyiniz.

Şekil 4.1 de görüldüğü gibi bir parçacığın, E_1 enerji düzeyinden E_2 enerji düzeyine geçme olasılığı, P_{12} ve ters yöndeki de P_{21} olsun.



Şekil 4.1. İki enerji düzeyli bir sistem.

O halde,E_1 enerji durumundaki N_1 tane parçacığın E_2 enerji durumuna geçme olasılığı N_1 P_{12} ve E_2 enerji durumundaki N_2 tane parçacağın E_1 enerji durumuna geçme olasılığı da N_2 P_{21} olacaktır. Sistemi denge durumunda iken incelediğimiz için,

$$N_1 P_{12} = N_2 P_{21} \tag{4.68}$$

olacaktır. Buradan,

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{P_{21}}{P_{12}} \tag{4.69}$$

bulunur. Şimdi bu bağıntıyı kullanarak soruyu yanıtlamaya çalışalım.

a) Klasik (MB) Parçacıkları

(4.31) bağıntısına göre, E_1 enerji düzeyindeki parçacık sayısı,

$$N_1 = N_o e^{-E_1/kT}$$

ve E_2 enerji düzeyindeki de,

$$N_2 = N_o e^{-E_2/kT}$$

yazılabiliri. (4.69) bağıntısından,

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{P_{21}}{P_{12}} = e^{-(E_1-E_2)/kT} \tag{4.70}$$

olacaktır.

b) Bozonlar

(4.68) bağıntısı bozonlar için yazılırsa,

$$N_1 W_{12}(\text{Bozon}) = N_2 W_{21}(\text{Bozon}) \tag{4.71}$$

elde edilir. Burada, 4. örneğin sonucu kullanırsa,

$$W_{12}(\text{Bozon}) = (1 + N_2) P_{12}(\text{Bozon})$$

$$W_{12}(\text{Bozon}) = (1 + N_1) P_{21}(\text{Bozon})$$

olacaktır. O halde , bağıntılar (4.71) de kullanırsa,

$$N_1 (1 + N_2) P_{12} = N_2 (1 + N_1) P_{21}$$

elde edilir. Böylece, (4.70) bağıntısı dikkate alınarak,

$$\frac{P_{21}}{P_{12}} = \frac{N_1(1+N_2)}{N_2(1+N_1)} = \frac{e^{-E_1/kT}}{e^{-E_2/kT}} \tag{4.72}$$

bulunur.

Bu bağıntıyı, daha değişik biçimde yazabiliriz:

$$\frac{N_1}{1+N_1} e^{E_1/kT} = \frac{N_2}{1+N_2} e^{E_2/kT} \tag{4.73}$$

c) Fermiyonlar

Bozonlarda olduğu gibi denge durumunda,

$$N_1 W_{12}(\text{Fermiyon}) = N_2 W_{21}(\text{Fermiyon})$$

yazılabilir. Burada, bozonlara benzer biçimde,

$$W_{12}(\text{Fermiyon}) = (1 - N_2)\, P_{12}$$

$$W_{21}(\text{Fermiyon}) = (1 - N_1)\, P_{21}$$

yazılabilir. O halde,

$$N_1(1-N_2)P_{12} = N_2(1-N_1)P_{21}$$

bulunur. Buradan da,

$$\frac{P_{21}}{P_{12}} = \frac{N_1\left(1-N_2\right)}{N_2\left(1-N_1\right)} = \frac{e^{-E_1/kT}}{e^{-E_2/kT}} \tag{4.74}$$

elde edilir. Ya da,

$$\frac{N_1}{1-N_1} e^{E_1/kT} = \frac{N_2}{1-N_2} e^{E_2/kT} \tag{4.75}$$

bulunur.

Gerek (4.73) ve gerekse (4.75) eşitliklerinde göze çarpan özellik, eşitliklerin birinci yanları yalnızca birinci enerji durumuna ilişkin nicelikleri ve ikinci yanları da yalnızca ikinci enerji durumuna ilişkin nicelikleri içermektedir. Eşitliklerin iki yanı arasındaki ortak olan tek nicelik, sistemin denge durumunu belirleyen T sıcaklığıdır. O halde (4.73) ve (4.75) eşitliklerinin iki yanı da T sıcaklığının fonksiyonudur.

6. Çekirdek Spin Fonksiyonlarının İstatistiksel Ağırlığı.

Herbirinin çekirdek kuantum sayısı i olan özdeş iki atomdan oluşan bir molekülde simetrik çekirdek spin durumlarının istatistiksel ağırlığı Ω^S ve antisimetrik çekirdek spin durumlarınınki de Ω^A olsun.

$$\frac{\Omega^S}{\Omega^A} = \frac{i+1}{i} \tag{4.76}$$

olduğunu gösteriniz.

Spini i olan bir çekirdeğin olası spin durumlarının sayısı m_i magnetik kuantum sayısının olası değerlerine bağlıdır. Kuantum mekaniğine göre m_i magnetik kuantum sayısı –i den +i ye değin (2i + 1) tane değer alacaktır. O halde herbirinin spini

i olan özdeş iki atomlu bur molekülde toplam spin durumlarının (mikroskopik durumların) sayısı (2i + 1) (2i + 1) = $(2i + 1)^2$ tane olacaktır.

Bu durumlardan (2i +1) tanesinde her iki çekirdekte aynı m_i magnetik kuantum sayısına sahiptir. Yani her iki çekirdekte (2i + 1) tane simetrik spin durumu vardır. Öte yandan geri kalan,

$$(2i + 1)^2 - (2i + 1) = 2i(2i + 1)$$

tane spin durumunun yarısı simetrik ve öteki yarısı da antisimetriktir. Buna göre molekülün simetrik spin durumlarının sayısı, yani istatistiksel ağırlığı,

$$\Omega^S = (2i + 1) + (1/2)\, 2i(2i + 1) = (i + 1)(2i + 1)$$

ve toplam antisimetrik spin durumlarının sayısı, yani istatistiksel ağırlığı,

$$\Omega^A = (1/2)\, 2i(2i + 1) = (2i + 1)$$

olacaktır. Bu iki bağıntıdan, (4.76) eşitliği bulunur:

$$\frac{\Omega^S}{\Omega^A} = \frac{i+1}{i}$$

4.9. Bölüm Sonu Sorular

1. MB istatistiğine uyan N tane parçacık, enerji değeri

$$\varepsilon_i = (i + 1/2)$$

olan enerji düzeylerine yerleşiyor. $g_i = 1$ ve $\beta = 1$ alarak, ilk on enerji düzeyine yollanan parçacıklar için N_i/N oranını ε_i nin foksiyonu olarak çiziniz. Burada N_i ε_i enerji düzeyine yollanan parçacık sayısıdır.

2. Maxwell-Boltzmann istatistiğine uyan parçacıklar için istatistiksel ağırlık,

$$\Omega_k = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

olarak bulunmuştu. Oysa klasik yaklaşım FD ve BE istatistiğine uyan parçacıklar için istatistiksel ağırlık, II. Bölüm, Örnek Çözümler 10 da gösterildiği gibi,

$$\Omega_k = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

dir. Bu iki bağıntıyı kullanarak,

$$S_{MB} = S_k + Nk\{\ln N - 1\}$$

olduğunu gösteriniz.

3. MB istatistiğine uyan N tane parçacık, enerji değerleri $\varepsilon_i = 0, 1, 2, 3$ ve çakışma sayıları, sırasıyla, $g_i = 1, 3, 6, 10$ olan dört enerji düzeyine yerleştiriliyor. $\beta = 1$ alarak N_i / N oranını ε_i nin fonksiyonu olarak çiziniz.

4. Örnek çözüm 1 deki sistemin,

$$F = E - TS$$

biçiminde tanımlanan serbest enerjinin, (4.51) bağıntısından yararlanarak,

$$F = NkT\left\{\ln\frac{N}{\xi} - 1\right\}$$

olduğunu gösteriniz.

5. (4.73) bağıntısından yararlanarak bozon dağılım fonksiyonu türetiniz.

6. (4.75) bağıntısından yararlanarak fermiyon dağılım fonksiyonunu türetiniz.

7. H_2 ve D_2 molekülünde simetrik spin durumlarının istatistiksel ağırlığının, antisimetrik spin durumlarının istatistiksel ağırlığına oranı kaçtır? H2 ve O2 nin çekirdek spin kuantum sayılarını, sırasıyla i=1/2 ve i=1 alınız.

8. Çakışık olmayan taban enerji düzeyi ile uyarılmış ilk enerji düzeyi arasındaki enerji farkı:

   a) Bir helyum atomu için, 3.12×10^{-40}J,
   b) Bir katı örgü için, 6.90×10^{-20}J,
   c) Bir hidrojen atomu için, 1.20×10^{-18}J
   d) Bir çekirdek için, 1.60×10^{-13}J, dür. Bu sistemlerde uyarılmış ilk enerji düzeyine olan olası geçiş olasılığını tartışınız (4.70) bağıntısından yararlanılabilir).

V. İSTATİSTİK FİZİKTE ÜLEŞİM FONKSİYONLARI

5.1. Amaç

Toplam enerji E_o ve toplam parçacık sayısı N_o olan serbestlik derecesi oldukça büyük yalıtık kapalı bir küme düşünelim. Bu küme içinde belli bir kuantum durumunda enerjisi E_{Nr}, parçacık sayısı N olan ve kümeye göre serbestlik derecesi çok küçük bir kesim ayıralım. Bunu bir **sistem** olarak tanımlayalım. O halde kümede, bu sistemin dışında kalan kesimin enerjisi $(E_o\text{-}E_{Nr})$ ve parçacık sayısı da $(N_o\text{-}N)$ olacaktır. Bunu da **ısı deposu** olarak tanımlayalım.

Yukarıda tanımlanan ısı deposu ile sistem arasındaki etkileşmelerin zayıf etkileşmeler türünde olduğunu varsayacağız. Bu tanıma uyan gerçek bir makroskopik sistem, bir kova su içine daldırılmış bir şişe gazoz olabileceği gibi, bir katı örgü içinde herhangi bir örgü noktasında bulunan bir atom da olabilir.

Böyle bir sistemin fiziksel özellikleri, istatistik fizik yöntemleri ile incelenirken işe, **denge durumundaki sistemi, N tane parçacığın yerleşebileceği E_{Nr} enerjili bir kuantum durumunda bulma olasılığı $P(E_{Nr})$ nedir?** sorusuyla başlanır. Sistem ısı deposu yanında çok küçük olduğu için aranan olasılık ısı deposunun girilebilir durumlarının sayısı ile orantılı olacaktır. Yani,

$$P\left(E_{Nr}\right) \propto \Omega\left(E_o - E_{Nr},\ N_o - N\right) = \Omega\left(E_d,\ N_d\right) \tag{5.1}$$

dir. Burada, E_d N_d ısı deposunun enerjisi ve parçacık sayısıdır. $\ln\Omega(E_d, N_d)$ nin E_o ve N_o civarında Taylor açınımı,

$$\ln\Omega\left(E_d,\ N_d\right) = \ln\Omega\left(E_o,\ N_o\right) - \left(\frac{\partial \ln\Omega}{\partial E_d}\right)_{E_o} E_{Nr} - \left(\frac{\partial \ln\Omega}{\partial N_d}\right)_{N_o} N \tag{5.2}$$

bağıntısını verecektir. Bu bağıntıda, daha önce tanımladığı gibi,

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E_d} \tag{5.3}$$

$$-\mu\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_d} \tag{5.4}$$

dir. O halde,

$$\ln\Omega\left(E_d,\ N_d\right) = \ln\Omega\left(E_o,\ N_o\right) - \beta E_{Nr} + \beta\mu N$$

yazılır, ya da

$$\Omega\left(E_d,\ N_d\right) = \Omega\left(E_o,\ N_o\right) e^{\beta(\mu N - E_{Nr})} \tag{5.5}$$

elde edilir. Yeniden (5.1) bağıntısına dönersek,

$$P\left(E_{Nr}\right) = C e^{\beta(\mu N - E_{Nr})} \tag{5.6}$$

yazılır. Demek ki, bir sistemin bir ısı deposu ile etkileşmesi sonunda, sistemi bir r kuantum durumunda bulma olasılığı $P(E_{Nr})$ (5.6) bağıntısı ile verilir. Burada C orantı katsayısıdır ve olasılıkların tamlık koşulundan bulunur:

$$\sum_i P\left(E_{Nr}\right) = 1 \tag{5.7}$$

Bu Bölüm ün amacı, bir makroskopik sistemin teremodinamik niceliklerinin istatistik fizik kurallarına göre türetilmesinde kullanılan üleşim fonksiyonlarını oluşturmaktır. Kavramlar oluşturulurken temel bağıntı (5.6) bağıntısı olacaktır.

5.2 Kanonik Dağılım: Boltzmann Çarpanı

Gözönüne alınan sistem ile ısı deposu arasında yalnızca ısıl etkileşme olduğu ve parçacık değişimi olmadığını varsayalım. Bu durumda, sistemde kimyasal potansiyel sıfır olduğu için (5.6) bağıntısından,

$$P\left(E_r\right) = C\ e^{-\beta E_r} \tag{5.8}$$

yazılabilir.

Daha önce de söylendiği gibi, C niceliği orantı katsayıdır ve olasılığın tamlık koşulundan bulunur. Yani, sistemin tüm girilebilir kuantum durumları üzerine yapılan toplamada,

$$\sum_r P(E_r) = C \sum_r e^{-\beta E_r} = 1$$

elde edilir. Buradan,

$$C = \frac{1}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$$

bulunur. O halde, ısı deposu ile yalnızca ısıl etkileşme içinde olan bir sistemin r kuantum durumunda dengede bulunma olasılığı,

$$P(E_r) = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum e^{\beta E_r}} \qquad (5.9)$$

olacaktır.

Bu bağıntının tanımladığı olasılık dağılımına **kanonik dağılım** ve $e^{-\beta Er}$ çarpanına da **Boltzmann çarpanı** denir. Buna bağlı olarak, belli bir T sıcaklığındaki bir ısı deposu ile ısıl etkileşme içinde olan bir kümenin sistemleri girilebilir kuantum durumlarına (5.9) bağıntısına göre dağılmışlarsa bu küme bir **kanonik kümedir.**

(5.9) bağıntısı,

$$P(E_r) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \qquad (5.10)$$

biçiminde de yazılır. Burada,

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \qquad (5.11)$$

bağıntısı ile tanımlanan Z niceliğine **üleşim fonksiyonu** denir ve parçacıkların, olası kuantum durumlarına paylaşılmasını belirler.

Üleşim fonksiyonu, sistemin enerji düzeylerini belirleyen kuantum sayısı n olmak üzere.

$$Z=\sum_{r} g_n e^{-\beta E_n} \tag{5.12}$$

bağıntısı ile de tanımlanabilir. Burada g_n, aynı E_n enerji değerine sahip olan enerji düzeyindeki enerji durumlarının sayısını, yani çakışma sayısını belirlemektedir.

Eğer sistemin enerjisi, yukarıda yapılanın aksine kuantum mekaniksel olarak tanımlanmamışsa, E_n enerjisi, sürekli değer alır. Başka bir değişle sistemin enerjisi sürekli dağılım gösterir. Bu nedenle sistemin enerjisi, birbirine yakın bir noktadan başka bir noktaya farklılık göstereceği için her enerji düzeyinde farklı enerji durumlarından söz etmenin fazlaca bir anlamı yoktur. Yani her enerji düzeyinde bir tek enerji durumu vardır, tıpkı kuantum mekaniksel olarak enerji düzeylerinin çakışık olmadıkları durumlarda olduğu gibi.

5.3. Büyük Kanonik Dağılım: Gibbs Çarpanı

Şimdi de yukarıda incelenen ısı deposu ile sistem arasındaki ısıl etkileşme yanında, aralarında parçacık alış-verişinin de olduğunu varsayalım. O halde, sistemi bir r kuantum durumunda bulma olasılığı (5.6) ile verilecektir. Bağıntıdaki C orantı katsayısı,

$$\sum_{r} P\left(E_{Nr}\right)=C\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{r=1}^{\infty} e^{\beta\left(\mu N-E_{Nr}\right)=1}$$

bağıntısından bulunur. Yani.

$$C=\frac{1}{\sum_{N}\sum_{r} e^{\beta\left(\mu N-E_{Nr}\right)}}$$

olacaktır. O halde, sistemi r kuantum durumunda bulma olasılığı,

$$P\left(E_{Nr}\right)=\frac{e^{\beta\left(\mu N-E_{Nr}\right)}}{\sum_{N}\sum_{r} e^{\beta\left(\mu N-E_{Nr}\right)}} \tag{5.13}$$

olarak yazılır. Bu bağıntının tanımladığı olasılık dağılımına **büyük kanonik dağılım** adı verilir ve bağıntıdaki $e^{\beta(\mu N-E_{nr})}$ niceliğine de **Gibbs çarpanı** denir.

(5.13) bağıntısının paydasını kısaca,

$$Z_B = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{r=1}^{\infty} e^{\beta(\mu N - E_{Nr})} \tag{5.14}$$

yazalım. Burada Z_B niceliğine **büyük üleşim fonksiyonu** ya da **Gibbs toplamı** adı verilir. Görüldüğü gibi, toplama sistemdeki tüm parçacıklar için tüm girilebililr durumlar üzerinden yapılır. Buna göre,

$$P(E_{Nr}) = \frac{1}{Z_B} e^{\beta(\mu N - E_{Nr})} \tag{5.15}$$

yazılır. O halde, kimyasal potansiyeli μ olan parçacıklardan oluşan T sıcaklığındaki bir ısı deposuyla etkileşme içindeki bir kümenin sistemleri, tüm girilebilir durumlara (5.15) bağıntısına göre dağılmışsa bu küme **büyük kanonik küme** adını alır.

Z_B niceliğini bulmanın bir yolu, (5.14) bağıntısının belli bir N değeri için önce tüm kuantum durumları üzerinden toplamı alınır ve daha sonra elde edilen,

$$Z_B = \sum_N e^{\beta\mu N} \left\{ \sum_{r=1}^{\infty} e^{-\beta E_{Nr}} \right\} = \sum_N e^{\beta\mu N} Z(N) \tag{5.16}$$

bağıntısının tüm N değerleri için toplamı alınır. Burada Z(N) niceliği (5.11) bağıntısı ile verilen üleşim fonksiyonudur.

(5.16) bağıntısı ile verilen büyük üleşim fonksiyonunun göze çarpan özelliği, sistemin bir tek μ kimyasal potansiyeli ile tanımlanan tek tür parçacıklardan oluşmasıdır. Eğer sistem, kimyasal potansiyelleri, μ_1, μ_2,... olan N_1, N_2, ... tane değişik türden parçacıktan oluşmuşsa, (5.14) bağıntısı, daha genel bir biçimde yazılabilir:

$$Z_B = \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} \cdots \sum_r e^{\beta(\mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \ldots) - \beta E_{Nr}}$$

Burada,

$$\lambda_1 = e^{\beta\mu_1}, \quad \lambda_2 = e^{\beta\mu_2}, \ldots \tag{5.17}$$

kısaltması yapılırsa,

$$Z_B = \sum_{N_1} \sum_{N_2} \ldots\ldots \lambda_1^{N_1} \lambda_2^{N_2} \ldots\ldots e^{-\beta E_{Nr}}$$

$$= \left\{ \sum_{N_1} \sum_{N_2} \ldots\ldots \lambda_1^{N_1} \lambda_2^{N_2} \ldots\ldots \right\} Z(N) \qquad (5.18)$$

yazılır.

5.4. Klasik İstatistik Fizikte Üleşim Fonksiyonu

Bundan önceki Kesimlerde üleşim fonksiyonu tanımı yapılırken sistemin enerjisinin kuantumlu olduğunu varsaymıştık. Yani sistemin incelenmesinin kuantum mekanik yasalarınca yapılabileceğini öngörmüştük. Oysa bir sistemin kT enerjisi, enerji düzeyleri arasındaki enerji farkından çok büyük ise, sistemin olası enerji değerlerini, sürekli enerji dağılımı gösterecek bir biçimde düşünmek fizik yönünden pek sakıncalı olmaz.

Bu nedenle, özellikle yüksek sıcaklıklarda yani, kT ısıl enerjisinin çok büyük olduğu durumlarda, makroskopik niceliklerin incelenmesinde kuantum mekaniksel yasalar yerine klasik fizik yasalarını kullanmak daha uygun olacaktır. Bu koşula uyan sistemlerde yapılacak ilk şey, sistemin durumunu, momentum ve uzaysal koordinatının oluşturduğ evre uzayında seçilen küçük hacim elemanlarına göre belirlemektir. Bu tür işlemleri Bölüm II de yapmıştık. Örneğin, özdeş ve birbirinden ayırdedilemeyen N tane parçacığın oluşturduğu bir sistemde girilebilir durumların sayısının, (2.13) bağıntısı uyarınca,

$$\Omega_k(E,N) = \frac{1}{N!} \int_{0 \le H \le E} \frac{d\Gamma}{h^f} \qquad (5.19)$$

ile verilebileceğini görmüştük. Burada H, sistemin klasik fizik yasalarına göre yazılmış enerji hamiltoniyenini belirler. f sistemin serbestlik derecesi ve $d\Gamma$ da evre uzayındaki hacim elemanıdır.

O halde, momentum koordinatı p_1, p_2, ... p_f ve genelliştirilmiş koordinatı q_1, q_2,.....q_f olan bir sistemin üleşim fonksiyonu (5.11) bağıntısına benzer biçimde,

$$Z = \int e^{-\beta E(q1 \ldots qf,\ p1 \ldots pf)} d\Omega_k$$

yazılır. Ya da $d\Omega_k$ yerine (5.19) dan türetilen bağıntı kullanılırsa,

$$Z=\frac{1}{N!}\frac{1}{h^f}\int e^{-\beta E(q_1....q_l,\ p_l....p_f)}d\Gamma \tag{5.20}$$

yazılır. Burada f = 3N ve

$$d\Gamma = dq_1dq_2....dq_fdp_1dp_2....dp_f$$

tanımlarını kullanırsak,

$$Z=\frac{1}{N!h^{3N}}\int\int\int\int\int\int e^{-\beta E(q_1....p_f,\ p_fp_1....p_f)}dq_1dq_2..dp_1dp_f \tag{5.21}$$

yazılır.

Burada,

$$\xi=\frac{1}{h^3}\int\int\int\int\int\int e^{-\beta E(q_1....p_f)}dq_1..dp_f \tag{5.22}$$

bağıntısı bir tek parçacığın üleşim fonksiyonudur. Buna göre,

$$Z=\frac{1}{N!}\xi^N \tag{5.23}$$

sistemin, klasik fizik yasalarınca tanımlanan üleşim fonksiyonu olacaktır. (5.23) tanımına göre, bir sistemin üleşim fonksiyonunu bulma işlemi temelde tek parçacık sisteminin üleşim fonksiyonunu bulma işlemine indirgenmiş olacaktır.

(5.21) bağıntısının daha genel bir biçimde ifade edilişi,

$$Z=\frac{1}{N!h^{3N}}\iint e^{-\beta H(q.p)}d\vec{q}d\vec{p} \tag{5.24}$$

dir. Burada, H(p,q) sistemin genelliştirilmiş koordinatlar cinsinden ifade edilen enerji hamiltoniyenidir. H, genel olarak, sistemin tüm serbestlik derecelerini içerecek biçimde yazılır. Yani H enerji hamiltoniyeni, sistemin parçacıklarının ötelenme, dönme ve titreşim hareketlerine karşı gelen enerji terimleri ile parçacıklar arası etkileşmeden kaynaklanan potansiyel enerji terimlerini içermektedir. O halde (5.24) ile

verilen üleşim fonksiyonunun hesaplanması, temelde H enerji hamiltoniyenini tanımlamaya bağlıdır.

Benzer biçimde, büyük üleşim fonksiyonunun klasik fizik yasalarına uygun tanımı,

$$Z_B = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{\beta(\mu N - E(p,q))} d\Gamma$$
$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!h^{3N}} e^{\beta\mu N} \int e^{\beta E(p,q)} d\Gamma$$

olacaktır. Ya da, (5.20) tanımını kullanırsak,

$$Z_B = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z \qquad (5.25)$$

bulunur.

5.5. Kanonik ve Büyük Kanonik Kümede Ortalama Değerler

Bir kanonik kümede olasılık dağılımının (5.11) bağıntısı ile verildiğini varsayalım. Böyle bir kanonik kümede bir A niceliğinin ortalama değeri,

$$\overline{A} = \sum_r A_r P(E_r) = \frac{1}{Z} \sum_r A_r e^{-\beta E_r} \qquad (5.26)$$

bağıntısından bulunur. Burada toplama sistemin tüm girilebilir durumları üzerinden yapılır.

Öte yandan, olasılık dağılımı (5.15) ile verilen bir büyük kanonik kümede herhangi bir B niceliğinin ortalama değeri,

$$\overline{B} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_r B(N,r) P(E_{Nr})$$
$$= \frac{1}{Z_B} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_r B(N,r) e^{\beta(\mu N - E_{Nr})} \qquad (5.27)$$

bağıntısı ile verilir.

Şimdi bu iki bağıntıyı kullanarak kanonik ve büyük kanonik sistemlerde rastlanan fiziksel niceliklerin ortalama değerlerini belirlemeye çalışalım.

5.5a. Kanonik Kümede Ortalama Enerji

Bir kanonik kümede enerjinin ortalama değeri, (5.26) bağıntısında, A_r yerine E_r yazarak bulunur:

$$\overline{E} = \frac{1}{Z} \sum_r E_r \; e^{-\beta E_r} \tag{5.28}$$

Burada,

$$\sum_r E_r \; e^{-\beta E_r} = -\sum_r \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_r}$$

$$= -\frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

özdeşliği kullanılırsa,

$$\overline{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \tag{5.29}$$

bulunur. Demek ki, bir kanonik kümede enerjinin ortalama değeri, üleşim fonksiyonuna bağlı olarak yazılabilir.

5.5b. Büyük Kanonik Kümede Ortalama Enerji

(5.27) bağıntısından,

$$\overline{(\mu N - E_{Nr})} = \frac{1}{Z_B} \sum_N \sum_r (\mu N - E_{Nr}) e^{\beta(\mu N - E_{Nr})}$$

yazılır. Burada,

$$\sum_N \sum_r (\mu N - E_{Nr}) e^{\beta(\mu N - E_{Nr})} = \frac{\partial Z_B}{\partial \beta}$$

olduğu için,

$$\overline{(\mu N - E_{Nr})} = \frac{1}{Z_B}\frac{\partial Z_B}{\partial \beta} = \frac{\partial \ln Z_B}{\partial \beta} \tag{5.30}$$

yazılır.

Bu bağıntının sol tarafı,

$$\overline{(\mu N - E_{Nr})} = \mu\overline{N} - \overline{E}$$

dir. Buna göre büyük kanonik kümede enerjinin ortalama değeri,

$$\overline{E} = \mu\overline{N} - \frac{\partial \ln Z_B}{\partial \beta} \tag{5.31}$$

olacaktır. Şimdi de büyük kanonik kümede parçacık sayısının ortalama değerini bulalım. Yine (5.27) bağıntısından,

$$\sum_N \sum_r N\, e^{\beta(\mu N - E_{Nr})} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial Z_B}{\partial \mu}$$

olduğu için,

$$\overline{N} = \frac{1}{\beta}\frac{1}{Z_B}\frac{\partial Z_B}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z_B}{\partial \mu} \tag{5.32}$$

bulunur. Eğer N değerini (5.31) bağıntısında kullanırsak,

$$\overline{E} = \frac{\mu}{\beta}\frac{1}{Z_B}\frac{\partial \ln Z_B}{\partial \mu} - \frac{\partial \ln Z_B}{\partial \beta} \tag{5.33}$$

olacaktır.

5.5c. Kanonik Kümede Makroskopik İş

Kümenin dış parametresi x olsun. x dış parametresi yarı-durgun bir süreç boyunca değiştiğinde yapılan makroskopik iş,

$$dW = \frac{1}{Z}\sum_r e^{-\beta E_r} dW_r$$

yazılır. Öte yandan, x dış parametresinin değişimine karşılık, enerjideki değişim,

$$\Delta E_r = \frac{\partial E_r}{\partial x} dx = -dW_r$$

olduğundan,

$$dW = \frac{1}{Z} \sum_r e^{-\beta E_r} \left\{ -\frac{\partial E_r}{\partial x} dx \right\}$$

yazılır. Burada,

$$\sum_r e^{-\beta E_r} \frac{\partial E_r}{\partial x} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x} \sum_r e^{-\beta E_r} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial x}$$

olduğu için,

$$\begin{aligned} dW &= \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x} dx \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial x} dx \end{aligned} \qquad (5.34)$$

bulunur.

Yapılan makroskopik iş, genelleştirilmiş kuvvet cinsinden de ifade edilebilir:

$$dW = \bar{Y} dx$$

O halde, sistemin genelleştirilmiş ortalama kuvveti,

$$\bar{Y} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial x} \qquad (5.35)$$

olacaktır. Eğer, kümede dış parametre hacim ise (5.34) e göre yapılan makroskopik iş,

$$dW = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV \qquad (5.36)$$

olacaktır. O halde, kümede genelleştirilmiş kuvvet basınçtır. Yani,

$$\bar{P} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \tag{5.37}$$

dir.

5.5d. Kanonik Kümede Entropi

Bir kanonik kümede üleşim fonksiyonunun kuantum mekaniksel olarak yapılan tanımı,

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$$

idi. Burada E_r, sistemin r kuantum durumundaki enerjisidir ve genelde dış parametrelerin fonksiyonudur. Buna göre, Z üleşim fonksiyonu, β sıcaklık ve x dış parametresinin fonksiyonu olacaktır. Yani, Z = Z(β,x) yazılır. Böylece, bu değişkenlerin değişmesine karşılık, lnZ deki değişim,

$$d\ln Z = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}d\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial x}dx$$

olacaktır. Eğer x ve β nın çok yavaş değiştiği yarı-durgun bir süreç gözönüne alırsak, sistem her an denge durumuna yakın ve kanonik dağılım gösterme eğilimde olacaktır. Bu durumda, (5.29) ve (5.34) bağıntılarından,

$$d\ln Z = \beta dW - \bar{E}d\beta$$

yazılır. Burada,

$$d\left(\bar{E}\beta\right) = \beta d\bar{E} + \bar{E}d\beta$$

özelliği kullanılırsa,

$$d\ln Z = \beta dW + \beta d\bar{E} - d\left(\bar{E}\beta\right)$$

yazılır. O halde

$$\begin{aligned} d\ln Z + d(\bar{E}\beta) &= \beta(dW + d\bar{E}) \\ d\left\{\ln Z + \beta\bar{E}\right\} &= \beta dQ \end{aligned} \tag{5.38}$$

elde edilir. Burada dQ, süreç boyunca sistemin soğurduğu ısıdır.

Öte yandan, termodinamiğin ikinci yasasına göre dS=dQ/T olduğu için (5.38) den,

$$S = k\left\{\ln Z + \beta\bar{E}\right\} \tag{5.39}$$

bulunur. Ya da, $\bar{E}$ yerine (5.29) bağıntısındaki değeri alınırsa, entropi yalnızca üleşim fonksiyonu cinsinden ifade edilmiş olur:

$$S = k\left\{\ln Z - \beta\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right\} \tag{5.40}$$

5.5e. Kanonik Kümede Serbest Enerji

Yeniden (5.39) bağıntısına dönelim. Orada $\beta = 1/kT$ alınır ve bağıntı yeniden düzenlenirse,

$$kT\ \mathrm{In}Z = ST - \bar{E}$$

bulunur. Ya da,

$$\bar{E} - ST = -kT\ \mathrm{In}Z$$

elde edilir. Burada,

$$F = \bar{E} - ST \tag{5.41}$$

niceliğine, sistemin **serbest enerjisi** adı verilir. O halde,

$$F = -kT\ \mathrm{In}Z \tag{5.42}$$

yazılır. Demek ki, bir sistemin üleşim fonksiyonu bilinirse, o sistemin serbest enerjisi bulunabilir.

Sistemin girilebilir durumlarının sayısı yalnızca enerji ve parçacık sayısının fonksiyonu ise $\ln\Omega$ daki değişim :

$$d\ln\Omega = \frac{\partial \ln\Omega}{\partial \bar{E}}d\bar{E} + \frac{\partial \ln\Omega}{\partial N}dN$$

yazılır. Burada $\partial\ln\Omega/\partial\bar{E} = \beta$ ve $\partial\ln\Omega/\partial N = -\beta\mu$ olduğu için,

$$d\ln\Omega=\beta\left\{d\overline{E}-\mu dN\right\}$$

yazılır. Bu bağıntı yeniden düzenlenirse,

$$d\overline{E}-TdS=\mu dN$$

bulunur. Bu bağıntı (5.41) ile birleştirilirse,

$$dF=\mu dN$$

elde edilir. (5.42) bağıntısından dF bulunur ve yukarıda kullanılırsa,

$$\mu=-kT\frac{\partial\ln Z}{\partial N} \qquad (5.43)$$

elde edilir.

5.5f. Büyük Kanonik Kümede Serbest Enerji

Önceki Kesim de kanonik dağılım gösteren bir kümede serbest enerjinin,

$$F=-kT\,\mathrm{In}Z$$

biçiminde tanımlanabileceğini göstermiştik. Bu enerjinin büyük kanonik dağılım gösteren bir sistemdeki karşılığı **Gibbs serbest enerjisidir** ve

$$G=-kT\ln Z_B \qquad (5.44)$$

olarak tanımlanır. Bağıntıdaki Z_B, (5.14) eşitliği ile verilmektedir. Yani büyük kanonik bir kümede serbest enerji, büyük üleşim fonksiyonunun bulunmasıyla elde edilir.

5.6. Eşüleşim Kuramı

Şerbestlik derecesi f, uzay koordinatları (q_1, q_2,.... q,.... q_f) ve momentum koordinatları da (p_1, p_2,...., p_f) olan bir sistemin enerjisi,

$$E=E\left(q_1,..q_i,...q_f,p_1,....,p_i,...,p_f\right)$$

olarak yazılabilir.

Bu sistemde (q_1,....., p_f) koordinatlarından yalnızca birini gözönüne alalım. ξ ile göstereceğimiz bu koordinat, sistemin bir tek uzaysal ya da bir tek momentum

koordinatı olabilir. Buna göre sistemin enerjisinin,

$$E = E(\xi) + E' = b\xi^2 + E'$$

biçiminde yazıldığını varsayalım. Burada ξ dan bağımsız olarak yazılan b ve E′ nicelikleri, değişmez varsayılan öteki uzaysal ve momentum koordinatlarına bağlı olabilir.

Bu varsayımlar altında, bir T sıcaklığında kanonik dağılım gösteren sistemde E(ξ) enerjisinin ortalama değeri,

$$\overline{E(\xi)} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} E(\xi) e^{-\beta E(\xi)} d\xi}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E(\xi)} d\xi}$$

olacaktır. Burada,

$$E(\xi) e^{-\beta E(\xi)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E(\xi)}$$

olduğu için,

$$\overline{E(\xi)} = -\frac{\frac{\partial}{\partial \beta} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E(\xi)} d\xi}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E(\xi)} d\xi}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E(\xi)} d\xi \right\}$$

yazılabilir.

Eğer, E(ξ) yerine yukarıda tanımladığı gibi $b\xi^2$ alınırsa,

$$\overline{E(\xi)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta b \xi^2} d\xi \right\}$$

bağıntısı elde edilir. Burada,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta b\xi^2} d\xi = \{\pi/\beta b\}^{1/2}$$

olduğu için,

$$\overline{E(\xi)} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left\{\ln(\pi/b\beta)^{1/2}\right\}$$

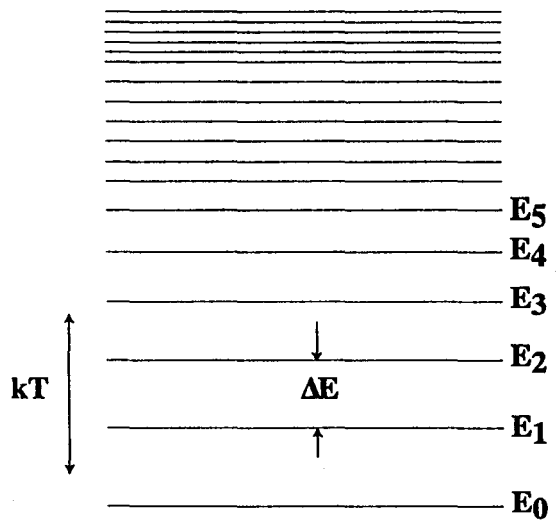
bulunur. Ya da, ln nin türevi alınırsa,

$$\overline{E(\xi)} = \frac{1}{2\beta} = \frac{kT}{2} \qquad (5.45)$$

bulunur.

Bu sonuca klasik fizikte **eşüleşim kuramı** adı verilir. Yani, T sıcaklığındaki bir ısı deposu ile etkileşmekte olan bir sistemin enerji bağıntısındaki her serbestlik derecesine karşı gelen kareli terimin ortalama değeri ısıl enerjisinin yarısına eşittir. Buna göre serbestlik derecesi üç olan bir sistemin ortalama enerjisi 3kT/2 olacaktır.

Eşüleşüm kuramı, yalnızca klasik istatistik fizikte geçerlidir. Kuantum mekanik yasalarına göre tanımlanan bir sistemin enerjisinin kuantumlu olduğunu biliyoruz, Şekil 5.1.



Şekil 5.1. Bir makroskopik sistemin enerji düzeyleri

Burada, E_o taban enerji düzeyinin enerjisini göstermektedir. Daha yüksek enerji değerine sahip enerji düzeyleri giderek birbirine yaklaşarak sıralanırlar ve çok yüksek enerji değerlerinde, enerji düzeyleri birbirine o denli yakın sıralanırlar ki, kuantumlu enerji dağılımı yerine sürekli enerji bölgesi elde edilir.

Sistemin T sıcaklığı çok yüksek ise, ona bağlı olarak ortalama enerjisi de o denli yüksek olacaktır. Bu durumda, ardışık enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı, sistemin ısıl enerjisinden çok küçüktür, yani:

$$\Delta E << kT$$

dir. Bu koşullarda, sistemin enerjisinin kuantumlu olmasının önemi yoktur. Yani sistemi klasik fizik yasaları ile belirlemek daha uygundur.

Sonuç olarak, yalın bir incelemeye dayalı olan üleşim kuramı, bazı sınırlamalar sonucu ortaya çıkmıştır. Bu sınırlamalar arasında:

i) Sistemin sıcaklığının yüksek olması, bunun sonucu olarak enerjisinin sürekli dağılım göstermesi.

ii) Sistemi niteleyen enerjinin kareli terimler içermesi,

iii) Sistemin kanonik dağılım göstermesi,

sayılabilir. Örneğin, yalnızca ötelenme hareketi yapan bir parçacık, bir eksen çevresinde klasik dönme hareketi yapan bir cisim, ya da bir nokta çevresinde klasik basit titreşim hareketi yapan bir cisim, yukarıdaki sınarlamaları sağlar. Bu nedenle, bu tür sistemlerin incelenmesi, üleşim kuramı ile kolayca yapılabilir.

5.7. Örnek Çözümler

1. Kanonik kümede enerjideki dağılganlık.

Ortalama enerjisi,

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

olan bir kanonik kümede, enerjideki dağılganlığı ifade ediniz.

Dağılganlığın tanımından ötürü,

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2$$

dir. Burada,

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z}\sum_r E_r^2 e^{-\beta E_r}$$

dir. Öte yandan,

$$\sum_r E_r^2 e^{-\beta E_r} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\sum_r E_r e^{-\beta E_r}$$

$$= \frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\sum_r e^{-\beta E_r}$$

$$= \frac{\partial^2 Z}{\partial\beta^2}$$

olduğu için,

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial\beta^2} \tag{5.46}$$

bulunur. O halde dağılganlık,

$$\overline{(\Delta E)^2} = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial\beta^2} - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta}\right)^2 \tag{5.47}$$

olacaktır.

Dağılganlık daha basit bir biçimde de ifade edilebilir. (5.46) bağıntısı,

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial\beta}\frac{\partial Z}{\partial\beta}$$

$$= -\frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial\beta}\{\bar{E}Z\}$$

$$= -\frac{\partial\bar{E}}{\partial\beta} - \frac{\bar{E}}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta}$$

$$= \bar{E}^2 - \frac{\partial\bar{E}}{\partial\beta}$$

yazılır. Böylece, enerjideki dağılganlık için

$$\overline{(\Delta E)^2} = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \tag{5.48}$$

bağıntısı bulunur. Dağılganlık negatif olamayacağı için $\partial \overline{E}/\partial \beta < 0$ ya da $\partial \overline{E}/\partial T > 0$ olmalıdır. Bu ise beklenen bir sonuçtur.

2. Büyük Kanonik Kümede Parçacık Sayısındaki Dağılganlık.

Büyük kanonik dağılım gösteren bir sistemde parçacık sayısındaki dağılganlığı ifade ediniz.

Kanonik dağılım gösteren sistemde enerjideki dağılganlığı belirleyen ifadeye benzer biçimde,

$$\overline{(\Delta N)^2} = \overline{(N - \overline{N})^2} = \overline{N^2} - \overline{N}^2 \tag{5.49}$$

olacaktır. Burada, (5.32) bağıntısından,

$$\overline{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_B}{\partial \mu}$$

dür ve ayrıca,

$$\overline{N^2} = \frac{1}{Z_B} \sum_N \sum_r N^2 e^{\beta(\mu N - E_{Nr})}$$

dir. Burada,

$$\sum_N \sum_r N^2 e^{\beta(\mu N - E_{Nr})} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_N \sum_r N\, e^{\beta(\mu N - E_{Nr})}$$

$$= \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \sum_N \sum_r e^{\beta(\mu N - E_{Nr})}$$

$$= \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 Z_B}{\partial \mu^2}$$

dir. O halde,

$$\overline{N^2} = \frac{1}{\beta^2 Z_B} \frac{\partial^2 Z_B}{\partial \mu^2} \tag{5.50}$$

bulunur. Böylece, parçacık sayısındaki dağılganlık,

$$\overline{(\Delta N)^2} = \frac{1}{\beta^2} \left\{ \frac{1}{Z_B} \frac{\partial^2 Z_B}{\partial \mu^2} - \left(\frac{\partial \ln Z_B}{\partial \mu} \right)^2 \right\} \tag{5.51}$$

olacaktır. Bu bağıntıyı da daha kullanışlı bir biçimde yazabiliriz:

$$\overline{N^2} = \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{Z_B} \frac{\partial}{\partial \mu} \frac{\partial Z_B}{\partial \mu}$$

$$= \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{Z_B} \frac{\partial}{\partial \mu} \{\beta \overline{N} Z_B\} \tag{5.52}$$

$$= \overline{N}^2 + \frac{1}{\beta} \frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}$$

olacaktır. O halde,

$$\overline{(\Delta N)^2} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu} \tag{5.53}$$

dür. Bu iki örnekte sonuca giderken aynı matematiksel işemin yapıldığı, ancak kanonik dağılımda değişken olarak β ve büyük kanonik dağılımda da μ nün alındığı görülmektedir.

3. İki Düzeyli Sistem.

Sıfır ve ε enerji değerinde iki düzeyli bir parçacık sisteminin: a) enerjisini, b) ısı sığasını, c) entropisini, sıcaklığın fonksiyonu olarak ifade ediniz.

Parçacıkların kanonik dağılım gösterdiğini varsayarak çözüme daha kolay ulaşılır. Bu nedenle, bir tek parçacığın üleşim fonksiyonu,

$$\begin{aligned}\xi &= \sum_{r=1}^{2} e^{-\beta E_r} \\ &= 1 + e^{-\beta\varepsilon}\end{aligned} \tag{5.54}$$

dur.

a) Ortalama Enerji,

$$\bar{E} = -\frac{1}{\xi}\,\frac{\partial \xi}{\partial \beta}$$

$$= -\frac{1}{\left(1+e^{-\beta\varepsilon}\right)}\,\frac{\partial}{\partial\beta}\left\{1+e^{-\beta\varepsilon}\right\} \tag{5.55}$$

$$= \frac{\varepsilon}{1+e^{\varepsilon/kT}}$$

bulunur.

b) Sistemin ısı sığası ise, tanım gereği,

$$C_V = k\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V$$

dir. Burada (5.55) bağıntısı kullanılırsa,

$$C_V = k\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \frac{e^{\varepsilon/kT}}{\left(1+e^{\varepsilon/kT}\right)^2} \tag{5.56}$$

olur. Yüksek sıcaklıklarda, kT >> ε olduğu için (5.56) bağıntısı,

$$C_V = \frac{1}{4} k \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 \tag{5.57a}$$

olacaktır. Yani sistemin ısı sığası sıcaklığın karesi ile ters orantılıdır. Öte yandan düşük sıcaklıklarda, kT<<ε olduğu için,

$$C_V = k \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 e^{-\varepsilon/kT} \tag{5.57b}$$

bulunur. Bu bağıntı, ısı sığasının, $e^{-\varepsilon/kT}$ nin fonksiyonu olarak azaldığını gösterir.

c) Sistemin entropisini bulmak için uygulanabilecek birçok yöntem vardır. Bunlardan birisi, doğrudan (5.39) bağıntısını kullanmaktır. Çünkü o bağıntıyı uygulamak için gerekli veriler yukarıda bulunmuştur. O halde entropi,

$$\begin{aligned} S &= k\left\{\ln Z + \beta \bar{E}\right\} \\ &= k\left\{\ln\left(1+e^{-\varepsilon/kT}\right) + \frac{\varepsilon/kT}{1+e^{\varepsilon/kT}}\right\} \\ &= k\left\{\ln\left(1+e^{-\varepsilon/kT}\right) + \frac{\varepsilon}{kT}\left(1+e^{\varepsilon/kT}\right)^{-1}\right\} \end{aligned} \tag{5.58}$$

bulunur.

4. İki Düzeyli Bir Spin Sisteminde Mıknatıslanma.

Spin kuantum sayısı 1/2 olan sistemde mıknatıslanmayı ifade ediniz.

Birim hacminde N_o tane proton ya da elektron gibi spini 1/2 olan bir parçacık sistemi ele alalım. Bu sistem H magnetik alanı içine yerleşmiş olsun. Her parçacığın spin açısal momentumu ile uyuşan magnetik momentinin değeri μ_o olsun. Bu magnetik momentler, uygulanan magnetik alanla ya aynı, ya da ters yönde yönelirler. Bu yönelmelerden biri α, öteki de β enerji durumu olarak adlandırılırsa, bunlara karşı gelen magnetik enerji,

$$E_\alpha = -\mu_o H \,, \quad E_\beta = \mu_o H$$

olacaktır.

Sözü edilen toplam parçacık sayısı N_o çok büyük ise parçacıklardan biri küçük bir sistem ve geri kalanlar da T sıcaklığındaki bir ısı deposu gibi düşünülebilir.

Böylece kanonik dağılım gösteren bir sistem elde edilir.

Buna göre, bir tek parçacığın üleşim fonksiyonu,

$$\xi = \sum_{r=\alpha}^{\beta} e^{-\beta\varepsilon_r} = e^{\beta\mu_o H} + e^{-\beta\mu_o H} \tag{5.59}$$

dir. O halde, sistemin toplam üleşim fonksiyonu,

$$Z = \xi^{No} = \left\{ e^{\mu_o H/kT} + e^{-\mu_o N/kT} \right\}^{No} \tag{5.60}$$

dır. O halde, H magnetik alanı içindeki bu sistemin mıknatıslanmasının ortalama değeri, (5.26) bağıntısı uyarınca,

$$\overline{M} = \frac{1}{Z} \sum_r M_r e^{-\beta E_r}$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_r M_r e^{-\beta H M_r}$$

yazılır. Burada, $E_r = -M_r H$ dır. Eğer $\theta = \beta H$ kısaltması yapılırsa,

$$\overline{M} = \frac{1}{Z} \sum_r M_r e^{\theta M_r}$$

yazılır. Öte yandan,

$$\sum_r M_r e^{\theta M_r} = \frac{\partial}{\partial\theta} \sum_r e^{\theta M_r} = \frac{\partial Z}{\partial\theta}$$

olduğu için,

$$\overline{M} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial\theta} = \frac{\partial \ln Z}{\partial\theta}$$

olacaktır. O halde, (5.60) bağıntısı burada kullanılırsa,

$$\overline{M} = N_o \mu_o \frac{e^{\mu_o H/kT} - e^{-\mu_o H/kT}}{e^{\mu_o H/kT} + e^{-\mu_o H/kT}} = N_o \mu_o \tanh\left(\mu_o H/kT\right) \tag{5.61}$$

bulunur. Bu bağıntı T sıcaklığında denge durumunda olan sistemin birim hacimdeki ortalam mıknatıslanma değerini verir. Mıknatıslanmanın alacağı değer, genellikle, $\mu_o H$ magnetik enerji ile kT ısıl enerjisinin alacağı değerlere bağlıdır.

i) $\mu_o H/kT << 1$ olsun. Yani sistemin sıcaklığı çok yüksek olsun. Bu durumda, $\tanh(\mu_o H/kT) \cong \mu_o H/kT$ değerine ulaşacağı için mıknatıslanmanın ortalama değeri,

$$\overline{M} = N_o \frac{\mu_o^2 H}{kT}$$

olacaktır. Burada uygulanan magnetik alana bağımlı olmayan,

$$\chi = \frac{N_o \mu_o^2}{kT} = \frac{C}{T} \qquad (5.62)$$

gibi bir tanım yapılırsa,

$$\overline{M} = \chi H \qquad (5.63)$$

yazılır. (5.62) deki χ niceliğine **magnetik duygunluk** adı verilir. Görüldüğü gibi, sistemin magnetik duygunluğu sıcaklıkla ters orantılıdır. Sıcaklık azaldıkça magnetik duygunluk artar.

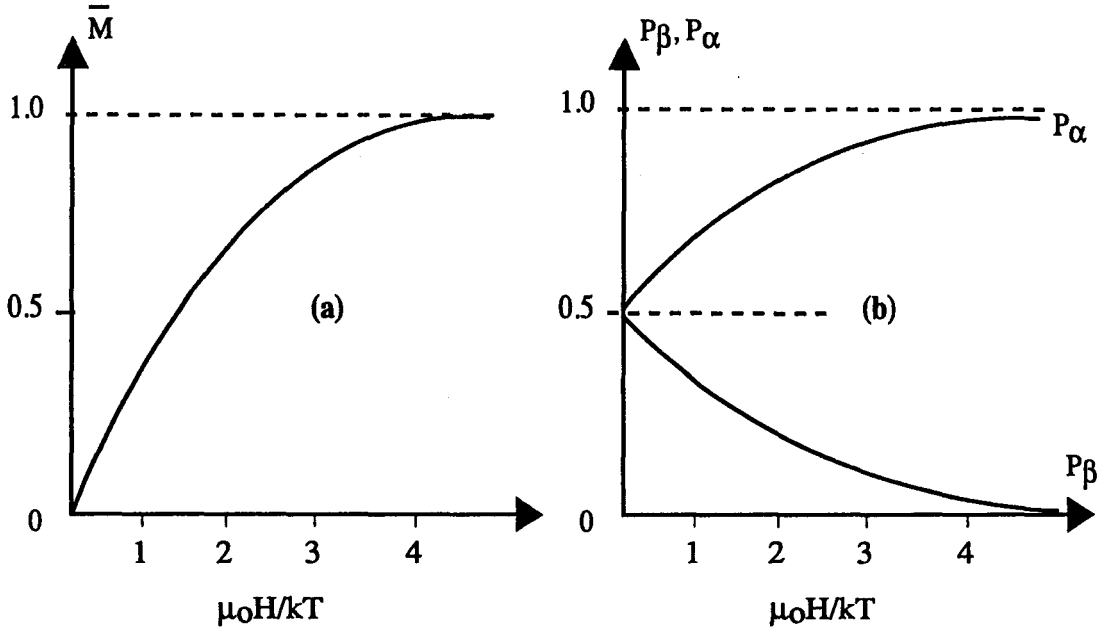
(5.63) bağıntısına göre, H magnetik alanı içine yerleştirilen bir sistemde ortalama mıknatıslanma, sistemin magnetik duygunluğu ile orantılıdır. Temel Fizikte, buna **Curie yasası** da denir. Yani, **yüksek sıcaklıklarda bir sistemin mıknatıslanması Curie yasasına uyar** deriz.

ii) $\mu_o H/kT >> 1$ olsun. Yani sistemin sıcaklığı çok düşük olsun. Bu durumda $\tanh(\mu_o H/kT) \cong 1$ olacağı için ortalama mıknatıslanma,

$$\overline{M} = N_o \mu_o$$

olacaktır. Bu durumda mıknatıslanma, hem sıcaklık, hem de magnetik alandan bağımsızdır. Bu durumdaki magnetik sisteme **doyma durumuna ulaşmıştır** denir. Kuşkusuz , bu durumda mıknatıslanma en büyük değerini almıştır.

Mıknatıslanmanın sıcaklığa göre değişim, Şekil 5.2a da görülmektedir. Şekle göre mıknatıslanma, H/T ye bağlı olarak önce artan bir fonksiyon özelliği gösterir. Belli bir H/T değerinden sonra mıknatıslanma en büyük değerini alarak H/T den bağımsız olur.



Şekil 5.2. İki enerji düzeyli bir sistemde a) mıknatıslanma b) olasılıkların sıcaklığa bağlılığı

Öte yandan bir parçacığı α durumunda bulunma olasılığı,

$$P_\alpha = \frac{1}{Z} e^{\mu_o H/kT}$$

ve β durumunda bulunma olasılığı da

$$P_\beta = \frac{1}{Z} e^{-\mu_o H/kT}$$

ile verilir. Bu olasılıkların sıcaklığa göre değişimi, Şekil 5.2b de görülmektedir. Şekle göre, yüksek sıcaklıklarda $P_\alpha = P_\beta$ dır. Yani bu durumda bir parçacığın α durumunda olmasının β durumuda olmasına bir üstünlüğü yoktur: parçacıklar gelişigüzel bir dağılım göstermişlerdir. Dolayısı ile ortalama mıknatıslanma sıfırdır.

Düşük sıcaklıklarda ise, yaklaşık olarak $P_\beta = 0$ olacağı için parçacıklar, büyük bir olasılıkla, α durumunda yani uygulanan magnetik alanla aynı yönde yöneleceklerdir. Dolayısı ile ortalama mıknatıslanma en büyük değerini alacaktır.

Sistemde bir tek parçacığın ortalama enerjisi,

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{1}{\xi}\frac{\partial \xi}{\partial \beta}$$

idi. ξ yerine (5.59) daki değer alınır ve gerekli işlem yapılırsa,

$$\bar{\varepsilon} = -\mu_o H \tanh(\mu_o H/kT) \tag{5.64}$$

bulunur. Sistemdeki parçacık sayısı No olduğuna göre,

$$\bar{E} = N_o \bar{\varepsilon}_o = -\mu_o N_o \tanh(\mu_o H/kT) \tag{5.65}$$

olacaktır. Düşük sıcaklıklarda $\mu_o H/kT >> 1$ olduğu için $\tanh(\mu_o H/kT) \cong 1$ dir. Buna göre,

$$\bar{E} = -\mu_o N_o H$$

bulunur. Yani, düşük sıcaklıklarda, parçacıkların tümü magnetik alanla aynı yönde yönelmişlerdir. Öte yandan yüksek sıcaklıklarda $\mu_o H/kT << 1$ olduğu için $\tanh(\mu_o H/kT) \cong \mu_o H/kT$ dir. Buna göre,

$$\bar{E} = -N_o \mu_o^2 H/kT$$

bulunur. Yani yüksek sıcaklıklarda ortalama enerji sıcaklıkla ters orantılıdır. Eğer T sonsuza yaklaşırsa ortalama enerji sıfıra yaklaşır. Bu demektir ki, $T \to \infty$ için parçacıklar iki düzey arasında eşit olarak paylaşılmıştır.

Sistemin entropisi, yukarıda bulunan Z ve $\bar{E}$ değerleri (5.39) bağıntısında kullanılarak hesaplanır:

$$S = kN_o\left\{\ln\left(1+e^{-2\mu_o H/kT}\right) + \frac{2\mu_o H}{kT}\left(e^{2\mu_o H/kT}+1\right)^{-1}\right\} \tag{5.66}$$

Yüksek sıcaklıklarda $\mu_o H/kT \cong 0$ olduğu için hem $e^{-2\mu_o H/kT}$ hem de $e^{2\mu_o H/kT}$ bire yaklaşacaktır. Buna göre (5.66) bağıntısından,

$$S = kN_o \ln 2$$

bulunur. Yani yüksek sıcaklıklarda sistemin entropisi değişmez bir sayıdır ve sistemdeki parçacık sayısı ile orantılıdır.

Düşük sıcaklıklarda yani $\mu_o H/kT >> 1$ durumunda $e^{-2\mu_o H/kT} << 1$ ve $e^{2\mu_o H/kT} >> 1$ olduğu için (5.66) bağıntısından,

$$S = kN_o\left(\frac{2\mu_o H}{kT}\right)e^{-2\mu_o H/kT}$$

elde edilir. Yani düşük sıcaklıklarda sistemin entropisi bir yandan (1/T) ve bir yandan da $e^{-2\mu_o H/kT}$ ile orantılıdır. Örneğin sıcaklık sıfır olduğu zaman entropi sıfır olacaktır. Bu sonuç T = 0 sıcaklığında parçacıkların tümünün taban enerji durumunda olmasıyla uyum içindedir.

5. Basit Titreşici.

Üleşim fonksiyonunu kullanarak bir basit titreşicinin ortalama enerjisini, ısı sığasını ve entropisini bulunuz.

Kuantum mekaniğine göre, tek boyutlu uzayda salınım yapan bir basit titreşicinin enerjisi,

$$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(1/2 + n\right) \qquad (5.67)$$

ile verilir. Burada, n = 0, 1, 2, ... gibi tam sayılardır ve n = 0 değerine karşı gelen $\varepsilon_o = \hbar\omega/2$ enerji değeri taban enerji durumunu belirler. Bu enerji değerine **sıfır-nokta enerjisi** adı verilir ve birçok fiziksel özellik içerir, Örneğin x-ışınlarının, mutlak sıfırda, bir kristal ile esnek olmayan saçılması atomların sıfır-nokta titreşimlerinden kaynaklanır.

Böyle bir basit titreşici için üleşim fonksiyonu,

$$\xi = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n}$$

dır. ε_n yerine yukarıda verilen değeri konursa,

$$\xi = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\left(n+1/2\right)\hbar\omega}$$

$$= e^{-\hbar\omega\beta/2}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n}$$

$$= e^{-\hbar\omega\beta/2}\left\{1 + e^{-\beta\hbar\omega} + e^{-2\beta\hbar\omega} + \ldots\right\}$$

bulunur. Burada parantez içi bir geometrik seri olduğu için,

$$\xi = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \tag{5.68}$$

bulunur.

i) Basit titreşicinin ortalama enerjisi. Ortalama enerji tanımından,

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{1}{\xi}\frac{\partial\xi}{\partial\beta} = -\frac{\partial \ln\xi}{\partial\beta}$$

dir. Burada,

$$\ln\xi = -(1/2)\hbar\omega\beta - \ln\left\{1-e^{-\hbar\omega\beta}\right\}$$

olduğu için,

$$\bar{\varepsilon} = (1/2)\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1} \tag{5.69}$$

bulunur.

Yüksek sıcaklıklarda kT ısıl enerjisi titreşicinin enerji düzeyleri arasındaki enerji farkından büyük olduğu, yani $\hbar\omega/kT << 1$, olduğu için, (5.69) bağıntısındaki $e^{\hbar\omega/kT} \cong 1+\hbar\omega/kT$ alınabilir. Bu durumda, ortalama enerji,

$$\bar{\varepsilon} = (1/2)\hbar\omega + kT \tag{5.70}$$

olacaktır. Demek ki, basit titreşicinin yüksek sıcaklıklardaki ortalama enerjisi ısıl enerji ile sıfır-nokta enerjisinin toplamı kadardır.

Öte yandan düşük sıcaklıklarda $\hbar\omega/kT >> 1$ olduğu için, ortalama enerji,

$$\bar{\varepsilon} = (1/2)\hbar\omega + \hbar\omega\ e^{-\hbar\omega/kT} \tag{5.71}$$

olacaktır. Burada, $T \rightarrow 0$ yaklaşırken ortalama enerji de sıfır-nokta enerji değerine ulaşır.

ii) Basit titreşicinin ısı sığası. Tanım olarak, ısı sığası,

$$C_V = \frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial T}$$

dir. Burada (5.69) kullanılırsa,

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T}\left\{(1/2)\hbar\omega + \hbar\omega\left\{e^{\hbar\omega/kT}-1\right\}^{-1}\right\}$$

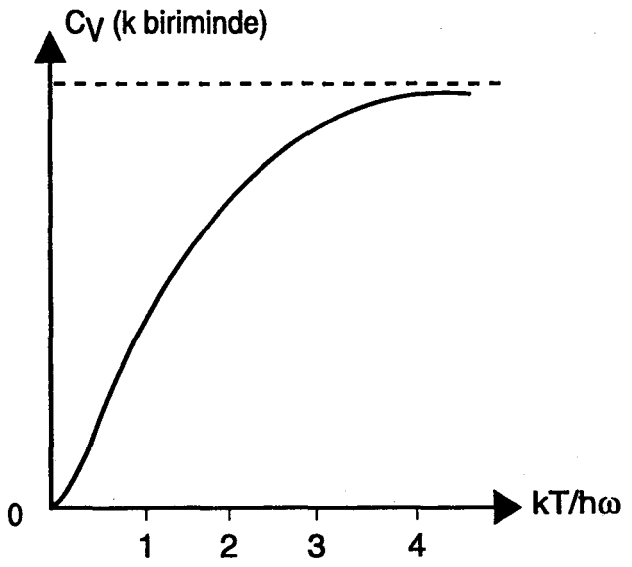
$$C_V = k\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{\left\{e^{\hbar\omega/kT}-1\right\}^2} \tag{5.72}$$

bulunur. Sıfır-nokta enerjisinin ısı sığasına bir katkı getirmediği görülüyor.

Cv, yüksek sıcaklıklarda, yani ħω/kT >> 1 yaklaşımında,

$$C_V = k\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 e^{-\hbar\omega/kT} \tag{5.73}$$

bağıntısı uyarınca üstel olarak azalır. Basit titreşicinin ısı sığasının sıcaklığına göre değişimi Şekil 5.3 te görülmektedir.



Şekil 5.3. Basit titreşicide ısı sığasının sıcaklığa bağlılığı

iii) Basit titreşiçinin entropisi. Entropi,

$$S = k\left\{\ln\xi + \beta\bar{\varepsilon}\right\} \tag{5.74}$$

bağıntısından bulunabilir. Burada yapılacak şey lnξ ve $\bar{\varepsilon}$ yerine yukarıda bulduğumuz değerleri koymaktır. Buna göre

$$S = k\left\{\frac{\hbar\omega/kT}{e^{\hbar\omega/kT}-1} - \ln\left(1-e^{-\hbar\omega/kT}\right)\right\} \tag{5.75}$$

bulunur.

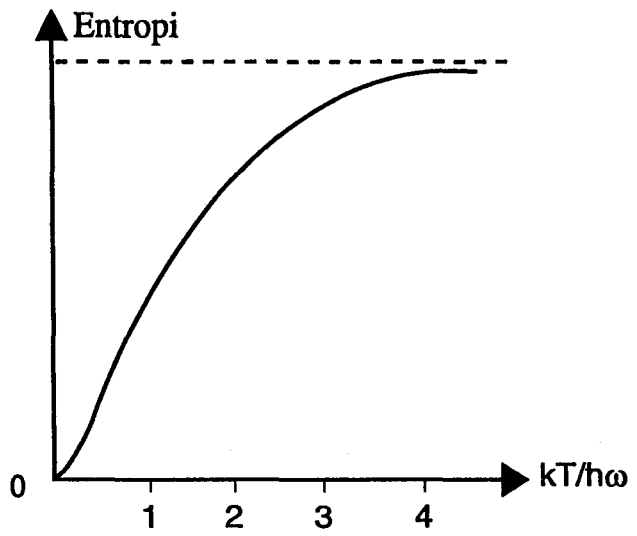
Yüksek sıcaklık, $\hbar\omega/kT << 1$, yaklaşımında:

$$S = k\left\{1 - \ln\frac{\hbar\omega}{T}\right\} \tag{5.76}$$

değerine ve düşük sıcaklık, $\hbar\omega/kT >> 1$, yaklaşımında da:

$$S = \frac{\hbar\omega}{T}e^{-\hbar\omega/kT} \tag{5.77}$$

değerine yaklaşır. Basit titreşicinin entropisinin sıcaklığa göre değişimi, Şekil 5.4 de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, basit titreşicinin entropisi OK sıcaklığında sıfır değerini almaktadır. Ancak sıcaklık yükseldikçe entropi de artmakta ve yüksek sıcaklıklarda belli bir değere ulaşmaktadır.



Şekil 5.4. Basit titreşicide entropinin sıcaklığa bağlılığı

Yukarıda kuantum mekaniksel olarak incelediğimiz basit titreşiçiyi, bu kez, klasik fizik yasalarına göre inceleyelim. Klasik fizik yasalarına göre, tek boyutlu (örneğin x) uzayında salınan bir basit titreşicinin toplam enerjisi,

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} P_x^2 + \frac{1}{2} C x^2$$

bağıntısı ile verilir. Burada, m basit titreşicinin kütlesi, P_X momentumu, C kuvvet değişmezi ve x de uzanımıdır. Buna göre, ilk terim kinetik ve ikinci terim de potansiyel enerjidir. Böyle bir enerji eşüleşim kuramının uygulanması için gerekli koşulları sağladığından, basit titreşicinin ortalama enerjisi,

$$\bar{\varepsilon} = (1/2)kT + (1/2)kT = kT \qquad (5.78)$$

olacaktır. Ortalama enerjinin bu değeri, yüksek sıcaklık yaklaşımında (5.70) bağıntısı ile verilen enerji değerine sıfır-nokta enerjisi dışında eşittir.

Basit titreşicinin ısı sığası ise $\partial\bar{\varepsilon}/\partial T$ tanımına (5.78) bağıntısı uygulanarak bulunur.

$$C_V = k \qquad (5.79)$$

Bulunur. Bu değer, kuantum mekaniksel incelemede yüksek sıcaklık yaklaşımında bulanan değerle aynıdır, Şekil 5.3 e bakınız.

6. Katılarda Öz Isı.

Katıların öz ısısını eşüleşim kuramına göre bulunuz.

5. Örnekte, tek boyutlu uzayda basit titreşim hareketi yapan bir titreşicinin ortalama enerjisini kT olarak bulmuştuk. Bu değer, eşüleşim kuramına göre serbestlik derecesi 2 olan bir sisteme karşı gelir. N_A tane atomdan oluşan katı ise, $3N_A$ tane tek boyutlu basit titreşiciye karşılık gelir. O halde, eşüleşim kuramına göre, katının ortalama enerjisi,

$$\bar{E} = 3N_A\left[(1/2)kT + (1/2)kT\right]$$
$$= 3N_A kT = 3RT$$

bulunur. Böylece, katının mol başına öz ısısı $C_\upsilon = 3R$ olacaktır.

7. Paramagnetizm.

Birim hacminde N_o tane atom bulunan bir magnetik sistem ele alalım. Atomlardan herbirinin toplam açısal momentum vektörü $\vec{J}$ olsun. Bu sistemin mıknatıslanması için genel bir bağıntı oluşturunuz.

Şekil 5.5 de görüldüğü gibi, bu magnetik sistem üzerine bir H magnetik alanı uygulansın. Bir tek atomun magnetik moment vektörü $\vec{\mu}$ olsun. O halde, bir tek atomun magnetik enerjisi

$$\varepsilon = -\vec{\mu}\,.\vec{H}$$

dir.

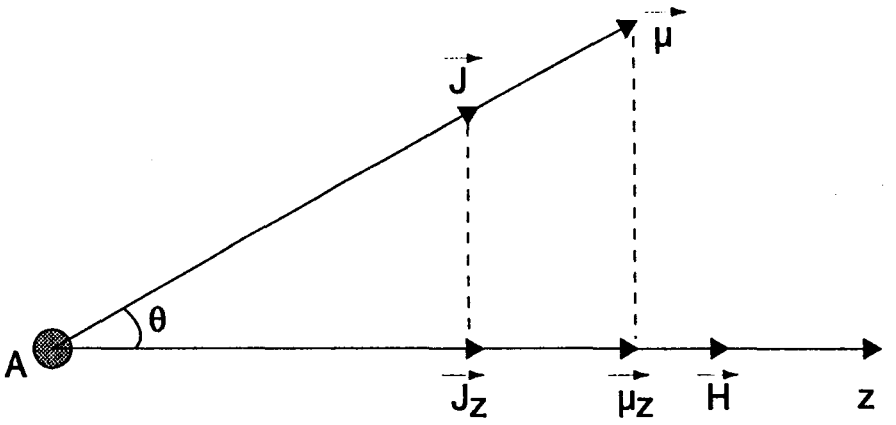
Öte yandan, kütlesi m, yükü e ve açısal momentum vektörü $\vec{J}$ olan bir atomun, magnetik moment vektörü ile açısal momentum vektörü arasında,

$$\vec{\mu} = \mu_B g \vec{J}$$

gibi bir bağıntı vardır. Burada: g, atomun **spektroskopik yarılma çarpanı,** μ_β de Bohr magnetonudur. Bu değer enerji bağıntısında kullanılırsa,

$$\begin{aligned} \varepsilon &= -g\mu_B \vec{J}.\vec{H} \\ &= -g\mu_B H J_z \end{aligned} \qquad (5.80)$$

bulunur.



Şekil 5.5. Magnetik alan içindeki bir atomun magnetik moment vektörü.

Kuantum mekaniğine göre, açısal momentumun z doğrultusundaki J_z bileşeni, atomun toplam açısal kuantum sayısı j olmak üzere, ±j arasında 2j + 1 tane olası değer alır. **Magnetik kuantum sayısı** adı verilen bu değerlerin herbiri, sistemin bir kuantum durumunu belirler. Böylece, atomun bir m_j kuantum durumundaki magnetik enerjisi,

$$\varepsilon_{m_j} = -g\mu_B H m_j \qquad (5.81)$$

olacaktır.

Şimdi bir tek atomun üleşim fonksiyonunu bulalım. (5.81) bağıntısından,

$$\xi_a = \sum_{m_j=-j}^{+j} e^{g\mu_B H\beta m_j}$$

yazılır. Burada, $x = g\mu_B H\beta$ kısaltması yapılırsa,

$$\xi_a = \sum_{m_j=-j}^{j} e^{xm_j}$$

$$= e^{-xj} + e^{-x(j-1)} + e^{-x(j-2)} + ...e^{xj}$$

yazılır. Bu bağıntı, sonlu bir geometrik seridir ve

$$\xi_a = \frac{e^{-xj} - e^{x(j+1)}}{1 - e^{x}}$$

biçiminde yazılır. Bu bağıntının pay ve paydasını $e^{-x/2}$ ile çarparsak,

$$\xi_a = \frac{e^{-x(j+1/2)} - e^{x(j+1/2)}}{e^{-x/2} - e^{x/2}}$$

ya da

$$\xi_a = \frac{\sinh(j+1/2)x}{\sinh(x/2)} \qquad (5.82)$$

bulunur.

Şimdi de bir tek atomun magnetik momentinin magnetik alan doğrultusundaki bileşenin ortalama değerini bulmaya çalışalım. (5.81) enerji bağıntısından,

$$\overline{\mu}_z = \frac{1}{\xi_a} \sum_{m_j=-j}^{+j} g\mu_B m_j e^{g\mu_B \beta H m_j}$$

yazılır. Burada,

$$\sum_j g\mu_B m_j e^{g\mu_B \beta H m_j} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial H} \sum_{m_j} e^{g\mu_B \beta H m_j}$$

$$= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \xi_a}{\partial H}$$

olduğu için,

$$\bar{\mu}_z = \frac{1}{\beta} \frac{1}{\xi_a} \frac{\partial \xi_a}{\partial H} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \xi_a}{\partial H} \tag{5.83}$$

olacaktır. Burada, (5.82) bağıntısından yararlanabilmek için, ortalama magnetik momenti,

$$\bar{\mu}_z = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \xi_a}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial H}$$

$$= \mu_B g \frac{\partial \ln \xi_a}{\partial x} \tag{5.84}$$

yazalım. Şimdi, (5.82) bağıntısının logaritmasının x e göre türevini alırsak,

$$\bar{\mu}_z = g\mu_B \left\{ \frac{(j+1/2)\cosh(j+1/2)}{\sinh(j+1/2)x} - \frac{1}{2} \frac{\cosh(x/2)}{\sinh(x/2)} \right\}$$

bulunur. Ya da,

$$B_j(x) = \frac{1}{2} \left\{ (j+1/2)\coth(j+1/2)x - \frac{1}{2}\coth(x/2) \right\} \tag{5.85}$$

tanımı yapılırsa, bir tek atomun magnetik alan doğrultusundaki ortalama magnetik momentinin,

$$\bar{\mu}_z = g\mu_B j B_j(x) \tag{5.86}$$

olduğu görülür. Burada, B_j (x) fonksiyonuna, Brilloin fonksiyonu adı verilir. Kuşkusuz, verilen bir j toplam açısal kuantum sagısı için magnetik momentin ortalama değeri $x=\mu_B gH/kT$ değişkenine bağlı olacaktır. Oysa x değişkeni, $\mu_B gH$ ile verilen magnetik enerji ile kT ısıl enerjisi arasındaki orandır. Yani bir atomun z doğrultusundaki ortalama magnetik momenti bir yandan magnetik enerjiye dolayısı ile uygulanan magnetik alana, bir yandan da sistemin ısıl enerjisine bağlıdır.

Öte yandan, birim hacminde N_o tane atom olan bu sistemde, atomlar birbirinden istatistiksel olarak bağımsız oldukları için, ortalama magnetik moment,

$$\overline{M}_z = N_o \overline{\mu}_z = N_o g \mu_B j B_j(x) \tag{5.87}$$

olacaktır. Şimdi burada iki önemli durum üzerinde duralım.

i) $x >> 1$, yani $g\mu_B H/kT >> 1$ olsun. Düşük sıcaklıklara karşı gelen bu koşulda, $\coth x \cong 1$ ve buna bağlı olarak da $B_j(x) \cong 1$ olacağı için,

$$\overline{M}_z = N_o g \mu_B j \tag{5.88}$$

olacaktır. Yani düşük sıcaklıklarda magnetik moment, uygulanan alana ve sıcaklığa bağlı değildir.

ii) $x << 1$, yani $g\mu_B H/kT << 1$ olsun. Yüksek sıcaklığa karşı gelen bu durumda ise,

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \cdots$$

ve

$$B_j(x) = x(j+1)/3$$

değerini aldığı için,

$$\overline{M}_z = \frac{N_o \mu_B^2 g^2 H}{3kT} j(j+1) \tag{5.89}$$

elde edilir. Görülüyor ki, yüksek sıcaklıklarda, ortalama magnetik moment uygulanan magnetik alanla doğru ve sistemin sıcaklığı ile ters orantılıdır. (5.89) bağıntısındaki,

$$\chi = N_o g^2 \mu_B^2 j(j+1)/3kT \tag{5.90}$$

niceliğine sistemin **durgun duygunluğu** adı verilir. Durgun duygunluk sıcaklıkla ters orantılıdır.

8. Z ile Z_B Arasındaki İlişki.

Kanonik dağılım gösteren bir sistemde üleşim fonksiyonu Z ile büyük üleşim fonksiyonu Z_B arasında bir ilişki kurunuz.

Aranan bağıntıyı oluşturmak için (5.14) bağıntısına dönelim. Büyük üleşim fonksiyonu,

$$Z_B = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{r} e^{\beta(\mu N - E_{Nr})}$$

olarak bulunmuştu. Sistemde tek parçacık durumlarını ε_1, ε_2, ... enerji değerleri ve her enerji durumuna yollanan parçacık sayısını da N_1, N_2 ... ile gösterelim. Bu durumda yukarıdaki toplama,

$$Z_B = \sum_{\{r\}} e^{\beta\mu(N_1+N_2+\cdots)} e^{-\beta(N_1\varepsilon_1+N_2\varepsilon_2+\cdots)}$$

biçiminde yazılabilir. Burada {r}, sistemin toplam kuantum durumlarını göstermektedir. Sistemde toplam olarak N parçacık varsa, yukarıdaki bağıntı,

$$Z_B = e^{\beta\mu N} \sum_{\{r\}} e^{-\beta(N_1\varepsilon_1+N_2\varepsilon_2+\cdots)}$$

biçiminde de yazılır. Burada,

$$\sum_{\{r\}} e^{-\beta(N_1\varepsilon_1+N_2\varepsilon_2+\cdots)} = Z$$

olduğu için,

$$Z_B = Z e^{\mu N/kT} \tag{5.91}$$

yazılır. Buradan lnZ ye geçilirse,

$$\ln Z = -\frac{\mu N}{kT} + \ln Z_B \tag{5.92}$$

bulunur. Şimdi bu bağıntıyı, bozon ve fermiyon parçacıklarına uyarlayalım. Bir bozon sistemi için büyük (Gibbs) toplamını,

$$Z_B = \sum_{N_1, N_2, \ldots} e^{-(\varepsilon_1-\mu)\beta N_1 - (\varepsilon_2-\mu)\beta N_2 - \cdots\cdots}$$

$$= \sum_{N_1=0}^{\infty} e^{-(\varepsilon_1-\mu)\beta N_1} \sum_{N_2=0}^{\infty} e^{-(\varepsilon_2-\mu)\beta N_2 - \cdots\cdots}$$

$$Z_B = \prod_r \frac{1}{1-e^{-(\varepsilon_r-\mu)\beta}} \tag{5.93}$$

biçimine sokabiliriz. Buradan,

$$\ln Z = -\sum_r \ln\left\{1-e^{-(\varepsilon_r-\mu)/kT}\right\} \tag{5.94}$$

elde edilir. O halde, bir bozon sisteminde üleşim fonksiyonu (5.92) bağıntısından,

$$\ln Z = -\frac{\mu N}{kT} - \sum_r \ln\left\{1-e^{-(\varepsilon_r-\mu)/kT}\right\} \tag{5.95}$$

bulunur.

Fermiyon parçacıklarında N_r 0 ya da 1 olacağı, yani her kuantum durumuna birden fazla parçacık yollanamayacağı için, büyük toplama,

$$Z_B = \sum_{N_1=0}^{1} e^{-(\varepsilon_1-\mu)\beta N_1} \sum_{N_2=0}^{1} e^{-(\varepsilon_2-\mu)\beta N_2} \ldots.$$

$$= \left\{1+e^{-(\varepsilon_1-\mu)\beta}\right\}\left\{1+e^{-(\varepsilon_2-\mu)\beta}\right\}\ldots..$$

$$= \prod_r \left(1+e^{-(\varepsilon_r-\mu)kT}\right)$$

yazılır. Buradan,

$$\ln Z_B = \sum_r \ln\left\{1+e^{-(\varepsilon_r-\mu)/kT}\right\} \tag{5.96}$$

elde edilir. Bu değer (5.92) de yerine konursa, fermiyonlar için üleşim fonksiyonu,

$$\ln Z_B = -\frac{\mu N}{kT} + \sum_r \ln\left\{1+e^{-(\varepsilon_r-\mu)/kT}\right\} \tag{5.97}$$

elde edilir.

Bu bağıntılar, (4.29) bağıntısı ile verilen dağılım fonksiyonları cinsinden de ifade edilebilir. (4.29) bağıntısına göre,

$$\bar{n}_r(BE)=\frac{1}{e^{(\varepsilon_r-\mu)\beta}-1}$$

$$\bar{n}_r(FD)=\frac{1}{e^{(\varepsilon_r-\mu)\beta}+1}$$

idi. Bu iki bağıntıdan, bozon durumunda,

$$e^{-(\varepsilon_r-\mu)\beta}=\left\{\frac{\bar{n}_r}{1+\bar{n}_r}\right\}_{BE}$$

ve fermiyon durumuna da,

$$e^{-(\varepsilon_r-\mu)\beta}=\left\{\frac{\bar{n}_r}{1-\bar{n}_r}\right\}_{FD}$$

bulunur. Bu iki bağıntı (5.95) ve (5.97) de kullanılırsa,

$$\ln Z=-\frac{\mu N}{kT}\pm\sum_r \ln\left\{1\pm\bar{n}_r\right\} \qquad (5.98)$$

bulunur. Burada (+) işaret bozon ve (-) işaret de fermiyon parçacıkları için geçerlidir.

9. Kanonik Kümede Parçacık Sayısındaki Dağılganlık.

Bir kanonik kümede, r kuantum durumundaki parçacık sayısının gösterdiği dağılganlığı ifade ediniz.

Tanım olarak parçacık sayısındaki dağılganlık,

$$\overline{(\Delta n)^2}=\overline{(n_r-\bar{n}_r)^2}=\overline{n_r^2}-\bar{n}_r^2$$

dir. Burada, parçacık sayısının ortalama değeri,

$$\bar{n}_r = \frac{\sum_r n_r e^{-\beta\varepsilon_r n_r}}{\sum_r e^{-\beta\varepsilon_r n_r}}$$

bağıntısından bulunur. Öte yandan,

$$\sum_r n_r e^{-\beta\varepsilon_r n_r} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_r}\sum_r e^{-\beta\varepsilon_r n_r}$$

$$= -\frac{1}{\beta}\frac{\partial Z}{\partial\varepsilon_r}$$

olduğu için,

$$\bar{n}_r = -\frac{1}{\beta Z}\frac{\partial Z}{\partial\varepsilon_r} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial\varepsilon_r} \qquad (5.99)$$

olur.

Aynı düşünce ile $\bar{n}_r^2$ si da,

$$\overline{n_r^2} = \frac{\sum_r n_r^2 e^{-\beta\varepsilon_r n_r}}{\sum_r e^{-\beta\varepsilon_r n_r}}$$

bağıntısından bulunur. Burada da,

$$\sum_r n_r^2 e^{-\beta\varepsilon_r n_r} = \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2}{\partial\varepsilon_r^2}\sum_r e^{-\beta\varepsilon_r n_r} = \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2 Z}{\partial\varepsilon_r^2}$$

olduğu için,

$$\overline{n_r^2} = \frac{1}{\beta^2 Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial\varepsilon_r^2} \qquad (5.100)$$

bulunur. Böylece dağılganlık için,

$$\overline{(\Delta n)^2} = \frac{1}{\beta^2}\left\{\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \varepsilon_r^2} - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_r}\right)^2\right\} \tag{5.101}$$

ifadesi bulunur. Bu bağıntı daha değişik yazılabilir. Bunun için, (5.100) bağıntısını

$$\overline{n_r^2} = \frac{1}{\beta^2 Z}\frac{\partial}{\partial \varepsilon_r}\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_r}$$

biçiminde yazalım. Burada $\partial Z/\partial \varepsilon_r$ yerine (5.99) bağıntısı kullanılırsa,

$$\overline{n_r^2} = \frac{1}{\beta^2 Z}\left\{-\beta\frac{\partial}{\partial \varepsilon_r}\left(Z\bar{n}_r\right)\right\}$$

$$= \frac{1}{\beta^2 Z}\left\{-\beta Z\frac{\partial \bar{n}_r}{\partial \varepsilon_r} - \beta\bar{n}_r\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_r}\right\}$$

$$= -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \bar{n}_r}{\partial \varepsilon_r} - \frac{1}{\beta}\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_r}\bar{n}_r$$

$$= \bar{n}_r^2 - \frac{1}{\beta}\frac{\partial \bar{n}_r}{\partial \varepsilon_r}$$

olacaktır. Buradan da,

$$\overline{(\Delta n)^2} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \bar{n}_r}{\partial \varepsilon_r} \tag{5.102}$$

bulunur.

Şimdi, bu bağıntıyı bozon ve fermiyonlar için ayrı ayrı uygulayabiliriz. Bozon dağılım fonksiyonu (5.102) de kullanılırsa,

$$\overline{(\Delta n)^2} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \varepsilon_r}\left\{\frac{1}{e^{(\varepsilon_r-\mu)\beta}-1}\right\}$$
$$= \bar{n}_r(1+\bar{n}_r)\left(1-\frac{\partial \mu}{\partial \varepsilon_r}\right) \qquad (5.103)$$

bulunur. Çoğu kez, $\partial\mu/\partial\varepsilon_r$ çok küçük değerler aldığı için,

$$\overline{(\Delta n)^2} \cong \bar{n}_r(1+\bar{n}_r)$$

yaklaşık değerini alır. O halde, $\bar{n}_r$ 1e ulaşırken dağılganlık 2 ye ulaşır.

Benzer biçimde fermiyonlar için,

$$\overline{(\Delta n)^2} = \bar{n}_r(1-\bar{n}_r)\left(1-\frac{\partial \mu}{\partial \varepsilon_r}\right) \qquad (5.104)$$

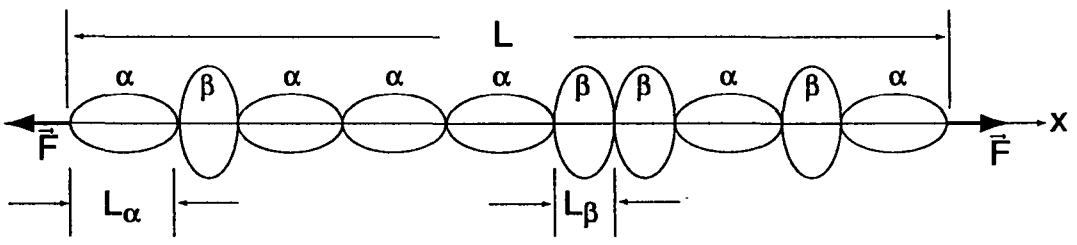
bulunur. Yine $\partial\mu/\partial\varepsilon_r << 1$ ise,

$$\overline{(\Delta n)^2} \cong \bar{n}_r(1-\bar{n}_r)$$

elde edilir. Burada da $\bar{n}_r \to 1$ yaklaşırken, dağılganlık sıfıra yaklaşır. O halde, fermiyonla dolu olan bir kuantum durumunda dağılganlık sıfırdır. Demek ki, bozon sistemindeki dağılganlık, fermiyon sistemindeki dağılganlıktan daha büyüktür. Bu sonuç, IV. Bölüm de Örnek Çözüm 2 de değişik yoldan bulduğumuz sonuçla aynıdır.

10. Halkalı Zincirde Gerilme Kuvveti.

Şekil 5.6 da görüldüğü gibi N tane molekül, x doğrusu boyunca α ya da β durumunda sıralanarak bir zincir oluşturuyor. Zincirin uzunluğunu, iki ucuna uygulanan F gerilme kuvvetinin fonksiyonu olarak bulunuz.



Şekil 5.6. N halkalı bir zincire etki eden gerilme kuvveti.

Şekilde görüldüğü gibi, bir molekülün enerjisi ve uzunluğu, α durumunda E_α, L_α ve β durumunda da E_β, L_β olsun. O halde, F gerilme kuvveti uygulandığı zaman bir molekülün α durumundaki toplam enerjisi,

$$\varepsilon_\alpha = E_\alpha - FL_\alpha$$

ve β durumundaki toplam enerjisi de,

$$\varepsilon_\beta = E_\beta - FL_\beta$$

olacaktır. Eğer, F kuvveti altında zincirin molekülleri kanonik dağılım gösteriyorsa, bir tek molekülün üleşim fonksiyonu,

$$\xi = \sum_{r=\alpha}^{\beta} e^{-\beta\varepsilon_r}$$

olacaktır. Ya da toplama yapılırsa,

$$\xi = e^{\beta\{FL_\alpha - E_\alpha\}} + e^{\beta\{FL_\beta - E_\beta\}} \tag{5.105}$$

bulunur. O halde, N tane molekül için üleşim fonksiyonu,

$$Z = \left\{ e^{\beta\{FL_\alpha - E_\alpha\}} + e^{\beta\{FL_\beta - E_\beta\}} \right\}^N \tag{5.106}$$

olacaktır. Böylece zincirin ortalama uzunluğu,

$$\bar{L} = \frac{1}{Z} \sum_r L_r e^{-\beta(E_r - FL_r)}$$

bağıntısından kolayca bulunur. Burada,

$$\sum_r L_r e^{-\beta(E_r - FL_r)} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial F} \sum_r e^{-\beta(E_r - FL_r)}$$

$$= \frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial F}$$

olduğundan,

$$\bar{L}=\frac{1}{\beta Z}\frac{\partial Z}{\partial F}=\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial F} \tag{5.107}$$

bulunur. (5.106) bağıntısından,

$$\frac{\partial Z}{\partial F}=N\left\{\beta L_\alpha e^{\beta\{FL_\alpha-E_\alpha\}}+\beta L_\beta e^{\beta\{FL_\beta-E_\beta\}}\right\}Z^{(N-1)/N}$$

olduğu için,

$$\bar{L}=N\frac{L_\alpha e^{\beta\{FL_\alpha-E_\alpha\}/kT}+L_\beta e^{\beta\{FL_\beta-E_\beta\}/kT}}{e^{\{FL_\alpha-E_\alpha\}/kT}+e^{\{FL_\beta-E_\beta\}/kT}} \tag{5.108}$$

bulunur.

Bu zincir örneği, yün içindeki keratin moleküllerinin incelenmesi için, basit bir model oluşturabilir. Eğer zincire uygulanan kuvvet ısıl enerji yanında çok küçük, yani, $FL_\alpha << kT$ ve $FL_\beta << kT$ ise, yukarıdaki bağıntı daha değişik bir biçimde yazılabilir.

$$\bar{L}=N\frac{L_\alpha+L_\beta e^{\{E_\alpha-E_\beta\}/kT}+\frac{F}{kT}\left\{L_\alpha^2+L_\beta^2 e^{\{E_\alpha-E_\beta\}/kT}\right\}}{1+e^{\{E_\alpha-E_\beta\}/kT}+\frac{F}{kT}\left\{L_\alpha+L_\beta e^{\{E_\alpha-E_\beta\}/kT}\right\}} \tag{5.109}$$

11. Elektriksel Kutuplanma.

$\vec{E}$ elektrik alanı içinde bulunan N tane hidrojen klorür molekülünden oluşan bir sistemde elektriksel kutuplanmayı ifade ediniz.

Bir molekülün elektrik dipol momenti $\vec{\mu}$ ve üzerine uygulanan $\vec{E}$ elektrik alanı ile yaptığı açıyı θ ile gösterelim. O halde bir molekülün potansiyel enerjisi,

$$U=-\vec{\mu}.\vec{E}=-\mu E\cos\theta \tag{5.110}$$

yazılır. Elektrik dipol momentlerinin dağılımı, kanonik dağılım biçiminde varsayılarsa, $\vec{\mu}$ vektörlerinin doğrultularının $\theta + d\theta$ ve $\phi + d\phi$ aralığında, yani

$d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ katı açı elemanı içinde, bulunma olasılığı,

$$P(\theta)d\Omega = C\ e^{-\beta U} d\Omega$$
$$= C\ e^{E\mu\beta\cos\theta} \sin\theta d\theta d\phi$$

olacaktır. Burada, C, daha önce gördüğümüz gibi olasılığın tamlık koşulundan bulunabilecek bir katsayıdır. Yani,

$$\int P(\theta)d\Omega = 1 = C \iint e^{E\mu\beta\cos\theta} \sin\theta d\theta d\phi$$

yazılır ve buradan,

$$C = \frac{1}{\iint e^{E\mu\beta\cos\theta} \sin\theta d\theta d\phi} \equiv \frac{1}{Z_{dm}} \qquad (5.111)$$

bulunur. Burada, Z_{dm} niceliği elektrik dipol momentlerinin üleşim fonksiyonunu belirlemektedir. Buna göre,

$$P(\theta) = \frac{1}{Z_{dm}} e^{E\mu\beta\cos\theta}$$

yazılır.

Şimdi, elektrik dipol momentlerinin uygulanan elektrik alan doğrultusundaki $\mu\cos\theta$ değerinin ortalamasını bulalım. Ortalama değer tanımından,

$$\overline{\mu\cos\theta} = \frac{1}{Z_{dm}} \int \mu\cos\theta\ e^{E\mu\beta\cos\theta} d\Omega$$

yazılır. Burada,

$$\int \mu\cos\theta\ e^{E\mu\beta\cos\theta} d\Omega = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial E} \int e^{E\mu\beta\cos\theta} d\Omega$$

yazılabilir. (5.111) bağıntısından,

$$\int \mu\cos\theta e^{E\mu\beta\cos\theta} d\Omega = \frac{1}{\beta}\frac{\partial Z_{dm}}{\partial E}$$

yazılabilir. O halde,

$$\overline{\mu\cos\theta} = \frac{1}{\beta Z_{dm}}\frac{\partial Z_{dm}}{\partial E} \equiv \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z_{dm}}{\partial E} \qquad (5.112)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntıdan ortalama değeri bulmak için Z_{dm} nin değerini bulmamız gerekir. Bunun için yeniden (5.111) bağıntısına dönelim.

$$Z_{dm} = \int_o^{\pi}\int_o^{2\pi} e^{E\mu\beta\cos\theta}\sin\theta d\theta d\phi$$

idi. Burada x = cosθ kısaltması yapılırsa, dx=sinθdθ olur. Bu yeni değişkenler yukarıda kullanılırsa,

$$Z_{dm} = \int_o^{2\pi} d\phi \int_{-1}^{1} e^{E\mu\beta x} dx$$

$$= \frac{4\pi}{E\mu\beta}\sinh E\mu\beta \qquad (5.113)$$

elde edilir. Yukarıdaki sonucu bulurken,

$$\int_{-1}^{1} e^{ax} dx = \frac{2}{a}\sinh a$$

eşitliğinden yararlanıldı. Böylece yeniden (5.112) bağıntısına dönülürse,

$$\overline{\mu\cos\theta} = \frac{E}{\beta\sinh E\mu\beta}\frac{\partial}{\partial E}\left\{\frac{\sinh E\mu\beta}{E}\right\}$$

bağıntısı elde edilir. Burada, gerekli işlemler yapılarak, aranan ortalama değer için,

$$\overline{\mu\cos\theta} = \mu\left\{\coth\frac{E\mu}{kT} - \frac{kT}{E\mu}\right\} \qquad (5.114)$$

bağıntısı bulunur.

O halde, birim hacimdeki elektriksel kutuplanma,

$$P_k = \frac{N}{V}\,\mu\left\{\coth\frac{E\mu}{kT} - \frac{kT}{E\mu}\right\} \tag{5.115}$$

olacaktır. Eğer $E\mu/kT << 1$ ise,

$$\coth\frac{E\mu}{kT} = \frac{kT}{E\mu} + \frac{1}{3}\,\frac{E\mu}{kT} - \cdots$$

biçiminde seriye açar ve ilk iki terimle yetinilirse, elektriksel kutuplanma, (5.115) bağıntısından,

$$P_k = \frac{N}{V}\,\frac{\mu^2 E}{3kT} \tag{5.116}$$

bulunur. Yani elektriksel kutuplanma, yüksek sıcaklık yaklaşımında, uygulanan elektriksel alanla doğru, sıcaklıkla ters orantılı bir nicelik olarak karşımıza çıkar. Tıpkı H magnetik alanı içinde bulunan magnetik dipollerdeki mıknatıslanmada olduğu gibi.

Öte yandan, böyle bir molekülde dielektrik katsayısı,

$$\varepsilon_d = 1 + 4\pi\frac{P_k}{E}$$

olarak tanımlandığı için,

$$\varepsilon_d = 1 + 4\pi N^2\mu/3kT$$

yazılır.

12. Nükleer Magnetik Rezonans

Kısaca NMR olarak bilinen Nükleer Magnetik Rezonans, magnetik momenti sıfırdan faklı bir çekirdeğin magnetik momenti ile üzerine uygulanan magnetik alan arasındaki etkileşmeden doğan bir spektroskopi dalıdır. Bu spektroskopi dalını en yalın çekirdek olan protonlar için inceleyiniz.

Spin kuantum sayısı i=1/2 olan bir protonun $\vec{I}$ ile gösterilen spin açısal momentumu ve

$$\vec{\mu}_p = \hbar\gamma\vec{I}$$

bağıntısına uyan magnetik dipol momenti vardır. Burada, γ ya protonun **jiromagnetik oranı** denir.

Böyle bir protonun $\vec{H}$ magnetik alanı içine yerleştirildiğini varsayalım. Magnetik alan içindeki bu protona

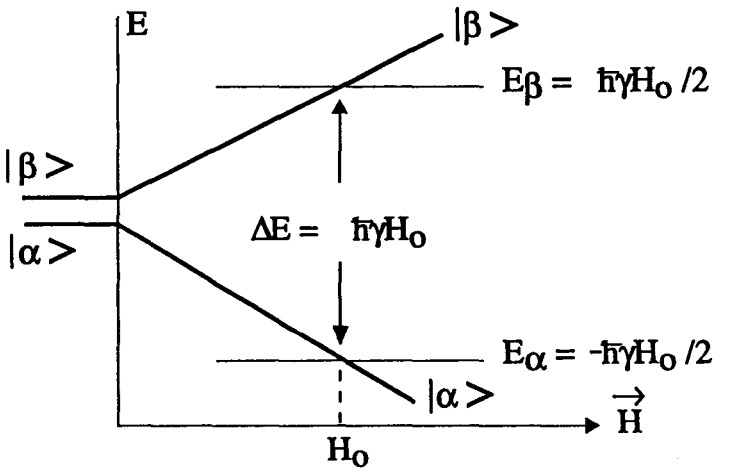
$$E = -\vec{\mu}_p.\vec{H}$$

gibi bir magnetik enerji karşı gelir. $\vec{\mu}_p$ magnetik moment vektörü yerine, yukarıdaki değeri yazılırsa,

$$\begin{aligned} E &= -\hbar\gamma\vec{I}.\vec{H} \\ &= -\hbar\gamma H_o I\cos\theta \\ &= -\hbar\gamma H_o m_i \end{aligned} \qquad (5.117)$$

bulunur. Burada, θ, $\vec{I}$ ile $\vec{H}$ arasındaki açı ve m_i de protonun **spin magnetik kuantum sayısıdır.**

Protonun spini 1/2 olduğu için $m_i = \pm 1/2$ olmak üzere iki değer alır. Buna göre, magnetik alan içindeki bir proton, ya $m_i = 1/2$ (alanla aynı yönde), ya da $m_i = -1/2$ (alanla ters yönde) olacak biçimde iki ayrı yönelme kazanır. Bunlardan ilkine protonun $|\alpha>$, ikincisinede $|\beta>$ durumu diyelim. Bu durumlar ve bunlara karşı gelen enerjiler Şekil 5.7 deki gibi olacaktır.



Şekil 5.7. Magnetik alan içindeki bir protonun enerji düzeyleri.

Şekilde görüldüğü gibi, magnetik alanın herhangi bir H_o değeri için iki enerji düzeyi arasındaki enerji farkı,

$$\Delta E = \hbar\gamma H_o \tag{5.118}$$

dır.

Öte yandan, bir protonun $|\alpha\rangle$ düzeyinde bulunma olasılığı,

$$P_\alpha = \frac{1}{Z} e^{\hbar\gamma H_o / 2kT}$$

ve $|\beta\rangle$ düzeyinde bulunma olasılığı da,

$$P_\beta = \frac{1}{Z} e^{-\hbar\gamma H_o / 2kT}$$

dır. Öte yandan, bu düzeylerdeki proton sayısı, olasılıkla orantılı olduğu için,

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \frac{P_\alpha}{P_\beta} = e^{\hbar\gamma H_o / kT} \tag{5.119}$$

bulunur. burada, $\hbar\gamma H_o/kT << 1$ yani yüksek sıcaklık yaklaşımında üstel fonksiyon seriye açılırsa,

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = 1 + \frac{\hbar\gamma H_o}{2kT} \tag{5.120}$$

bulunur. $\hbar\gamma H_o/kT$ pozitif bir sayı olduğu için $|\alpha\rangle$ düzeyindeki proton sayısı N_α $|\beta\rangle$ düzeyindeki proton sayısı N_β dan biraz daha büyüktür. Böylece proton sistemi üzerine radyofrekans bölgesinde büyüklüğü,

$$\hbar\omega_o = \gamma\hbar H_o \tag{5.121}$$

olacak şekilde bir enerji uygulanırsa, düzeyler arasında geçişler oluşur ve $|\alpha\rangle$ düzeyindeki proton sayısı $|\beta\rangle$ düzeyindekinden biraz daha fazla olduğu için bu işlem sonunda proton sistemi net bir enerji soğurması oluşturur. İşte proton sistemi tarafından soğurulan bu enerjinin ölçülmesi **Nükleer Magnetik Rezonans spektroskopisi**nin temelini oluşturur.

(5.121) bağıntısı ile verilen

$$\upsilon_o = \frac{\gamma}{2\pi} H_o \qquad (5.122)$$

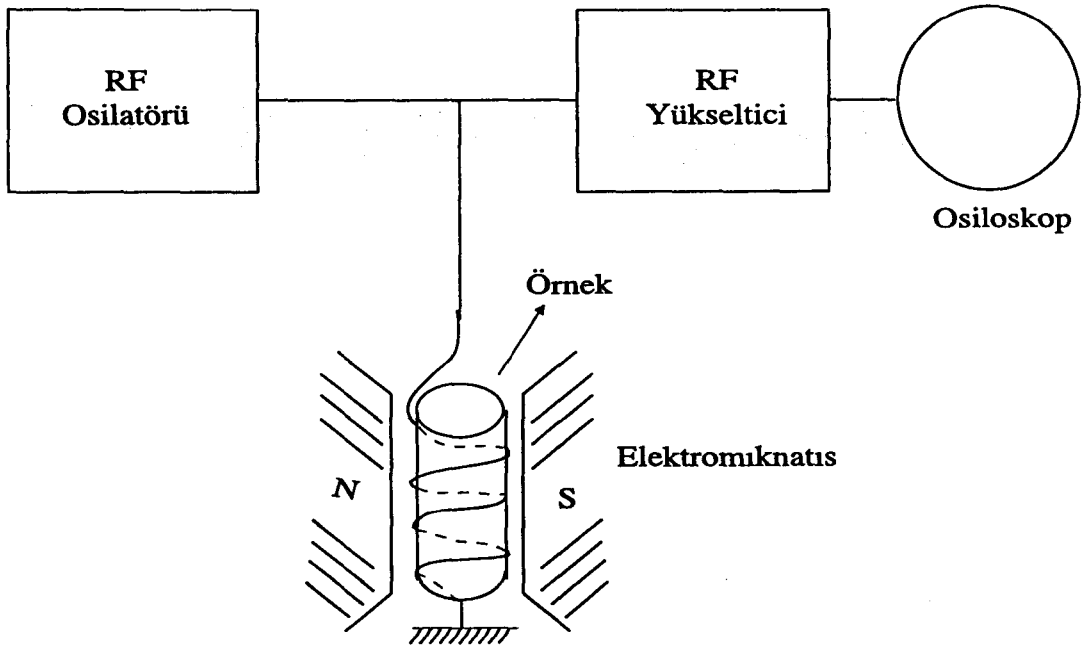
niceliğine **rezonans frekansı** ve ona karşı gelen H_o değerine de **rezonans alan değeri** denir. (5.122) bağıntısındaki γ, çekirdekler için ayırdedici bir özelliktir. Proton için sayısal değeri,

$$\gamma = 2.6753 \text{ x } 10^4 \ \left(\text{rad/G.s}\right)$$

dir. Örneğin rezonans alan değeri $H_o=10^4$ gauss ise buna karşı gelen rezonans frekansı, (5.122) bağıntısından,

$$\upsilon_o \cong 42.60 \text{ MHz}$$

olacaktır. Bu büyüklükteki bir frekans, elektromagnetik spektrumunda **radyo frekans** bölgesine düşmektedir. Bu nedenle basit bir NMR spektrometresi Şekil 5.8 de görüldüğü gibi MHz basamağında bir titreşici, 10000 gauss şiddetinde magnetik alan üretecek bir elektromıknatıs, bir yükseltici ve bir osiloskoptan oluşabilir.



Şekil 5.8. NMR Spektrometresi

13. Poisson Dağılımı.

Örnek çözüm 1.5 de incelenen poisson dağılımını, N tane parçacığın enerjisi E_{Nr} olan bir r kuantum durumuna dağılmasını gösteren (5.15) bağıntısını kullanarak türetiniz.

(5.15) bağıntısı,

$$P(E_{Nr}) = \frac{1}{Z_B} e^{\beta(\mu N - E_{Nr})}$$

idi. Parçacıkların, tüm kuantum durumlarına dağılımını gösteren fonksiyon P_N ise,

$$P_N = \sum_r P(E_{Nr}) \tag{5.123}$$

olacaktır. Burada,

$$P_N = \frac{1}{Z_B} \sum_r e^{\beta(\mu N - E_{Nr})}$$

$$= \frac{1}{Z_B} e^{\beta\mu N} \sum_r e^{-\beta E_{Nr}} \tag{5.124}$$

$$= \frac{Z(N)}{Z_B} e^{\beta\mu N}$$

bulunur. Burada, (5.23) bağıntısına göre $Z(N) = \xi^N/N!$ olduğu için,

$$P_N = \frac{1}{Z_B N!} \left\{ \xi e^{\beta\mu} \right\}^N \tag{5.125}$$

bulunur.

Öte yandan, (5.25) bağıntısından,

$$Z_B = \sum_N e^{\beta\mu N} Z(N) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left\{ \xi e^{\beta\mu} \right\}^N$$

yazılabilir. Buradaki toplama, $\xi e^{\beta\mu} = \lambda$ olmak üzere, e^{λ} ya eşittir. O halde,

$$Z_B = e^{\lambda} \tag{5.126}$$

dır. Bu değer (5.125) de kullanılırsa,

$$P_N = \frac{1}{N!}\lambda^N e^{-\lambda} \tag{5.127}$$

elde edilir. Parçacık sayısının ortalama değeri (5.32) bağıntısına göre,

$$\overline{N} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z_B}{\partial \mu}$$

idi. (5.126) dan $\ln Z_B = \lambda$ olduğu için,

$$\overline{N} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \lambda}{\partial \mu} = \xi e^{\beta\mu} = \lambda \tag{5.128}$$

olacaktır. Bu değer (5.127) de kullanılırsa,

$$P_N = \frac{1}{N!}\overline{N}^N e^{-\overline{N}}$$

bulunur.

5.8. Bölüm Sonu Sorular

1. Enerjisi yalnızca kinetik enerji türünde olan bir sistemde, enerji düzeyleri $\varepsilon_n = 0, 1, 2$ ve 3 birim değerindedir. Bu sistemin enerji durumları, kinetik enerjinin x, y, z bileşenlerinden kaynaklandığına göre,

a) Her enerji düzeyindeki durum sayısını bulunuz.

b) Üleşim fonksiyonunu bulunuz.

c) β=1 alarak sistemde N_n/N oranının ε_n e göre değişimini çiziniz. Burada N toplam parçacık sayısı ve N_n de n. enerji düzeyindeki parçacık sayısıdır.

2. Bir kanonik kümede,

a) $\overline{(E-\bar{E})^2} = kT^2C_v$

b) $\overline{(E-\bar{E})^3} = k^2\left\{T^4\left(\partial C_v/\partial T\right)_v + 2T^3C_v\right\}$

olduğunu gösteriniz. Burada C_V, değişmez hacim altındaki ısı sığasıdır.

3. Zayıf etkileşmeli N tane parçacık, enerji değerleri ε_1 ve ε_2 olan iki enerji düzeyi arasında paylaşılıyor ve T sıcaklığında ısıl denge kuruluyor. Sistemin,

a) Ortalama enerjisini,

b) Değişmez hacim altındaki ısı sığasını,

c) Bir parçacığın ε_1 enerji düzeyinden ε_2 enerji düzeyine geçmesi için gerekli olan T_g geçiş sıcaklığını,

ifade ediniz.

4. Çekirdek spini i=1 olan bir magnetik sistemde enerji, çekirdek magnetik kuantum sayısı $m_i = \pm 1$ için $\varepsilon_{\pm} = \varepsilon$ ve m_i=0 için de $\varepsilon_o = 0$ dır. Bu magnetik sistemin;

a) üleşim fonksiyonu,

b) ortalam enerjisini,

c) ısı sığasını ifade

ediniz.

5. Enerjisi,

$\varepsilon = (1/2)\,mv^2 + bx^4$

olarak verilen bir titreşicinin, ortalama enerjisini ve ısı sığasını eşüleşim kuramına göre bulunuz.

6. T sıcaklığında bir ısı deposu ile etkileşen N tane parçacıktan oluşan bir sistemin enerjisindeki standart sapmanın, eşüleşim kuramını kullanarak,

$\delta E = T(kC_V)^{1/2}$

olduğunu gösteriniz.

7. Spin kuantum sayısı s =1/2 ve magnetik momenti $\mu_e = 0.9x10^{-23}$ J/T olan bir elektron sistemi, H =0.5 tesla lık bir magnetik alan içine yerleştiriliyor. Denge durumu elde edildiğinde, magnetik alanla aynı yönde yönelen elektron sayısı n_α ile ters yönde yönelen elektron sayısı n_β arasında $n_\alpha/n_\beta = 3$ gibi bir oran olabilmesi için elektron sisteminin sıcaklığı kaç Kelvin olmalıdır?

8. 7. soruyu, spin kuantum sayısı i=1/2 ve magnetik momenti $\mu_p = 0.5x10^{-26}$ (J/T) olan protonlar için çözünüz.

9. Büyük kanonik dağılım gösteren bir sistemde enerji düzeyleri boş yani, N=0 ise ε_i=0 ve enerji düzeylerinde bir parçacık varsa yan, N=1 ise ε_i=0 ya da ε dur. Buna göre sistemin;

a) Büyük üleşim fonksiyonunu,

b) Ortalama parçacık sayısını,

c) Ortalama enerjisini

bulunuz.

10. Birbirinden istatistiksel olarak bağımsız A, B, C,.... gibi sistemlerden A+B+C+ .... gibi birleşik bir sistem oluşuyor. Bu birleşik sitemde,

$$Z = \sum_i Z_i$$

$$F = \sum_i F_i$$

olduğunu gösteriniz. i = A, B, C, dir.

11. Bir parçacık sisteminin enerjisi,

$$\varepsilon_i = i(i+1)$$

ve enerji düzeylerindeki çakışma sayısı da

$$g_i = 2i+1$$

dir. Burada, i= 0, 1, 2 .... dir. Parçacıklar, MB istatistiğine uyduklarına göre:

a) İlk dört enerji düzeyi için üleşim fonksiyonunu ifade ediniz.

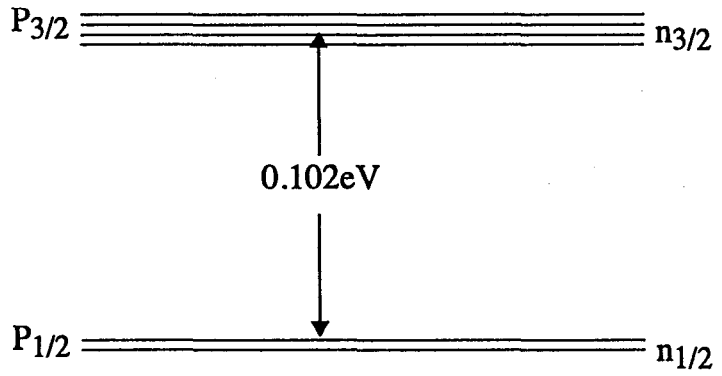
b) Toplam parçacık sayısı N ve i. enerji düzeyindeki parçacık sayısı N_i ise N_i/N oranını ilk dört enerji düzeyi için bulunuz ($\beta = 1$ alınız).

12. Büyük kanonik kümede ortalama parçacık sayısının,

$$\bar{n} = -\frac{\partial \ln Z_B}{\partial x}$$

olduğunu gösteriniz. Burada $x = (\varepsilon - \mu)/kT$ kısaltması yapıldı.

13. Açısal momentum kuantum sayısı j = 3/2, 1/2 olan bir atomun enerji düzeyleri şekil 5.9 da görülmektedir. Bir parçacığın j = 3/2 ve j =1/2 enerji düzeylerinde bulunma olasılıkları, sırasıyla, $P_{3/2}$, $P_{1/2}$ ve bunlara karşı gelen parçacık sayıları da $n_{3/2}$, $n_{1/2}$ dir. $n_{3/2}/n_{1/2}$ oranını $T = 3T_o$ ve $T = 6T_o$ için bulunuz. $T_o = 300K$ dır.



Şekil 5.9. Bir atomdan $P_{3/2}$ ve $P_{1/2}$ düzeyleri.

14. Kısaca ESR ya da EPR olarak bilinen **Elektron Spin Rezonans ya da Elektron Pramagnetik Rezonans Spektroskopi** dalı, çiftlenimsiz bir elektron ile üzerine uygulanan magnetik alan arasındaki etkileşmeden doğar. Bu spektroskopi dalını, Örnek Çözüm 12 de protonlar için uygulanan yönteme benzer bir biçimde oluşturunuz.

VI. İDEAL GAZLAR

6.1. Amaç

Bu Bölüm de ideal gazların termodinamik özellikleri, istatistik fizik kavramları kullanılarak incelenmeye çalışılacaktır.

İdeal gaz sistemi, herhangi bir girilebilir durumda ortalama atom sayısı birden küçük olan bir sistem gibi düşünülebilir. Başka bir değişle, g_i girilebilir kuantum durumları sayısı, N_i de bu kuantum durumuna yollanan atom sayısı ise, ideal gazlarda $N_i/g_i << 1$ dir. Oysa bu koşul, Bose-Einstein ve Fermi-Dirac dağılım fonksiyonlarının Boltzmann dağılım fonksiyonuna ulaşmaları için geçerli olan koşuldur.

O halde, ideal gazlarda genel olarak uygulanacak olan dağılım fonksiyonu,

$$\begin{aligned}\bar{n}(\varepsilon) &= e^{(\mu-\varepsilon)/kT} \\ &= \lambda e^{-\varepsilon/kT}\end{aligned} \tag{6.1}$$

olacaktır. Burada, $\lambda = e^{\mu/kT}$ kısaltması yapıldı.

Öte yandan bir ideal gaz sistemini oluşturan özdeş atom ya da moleküller, gazın bulunduğu kabın içinde belli noktalara yerleşik olmadıkları için bu atom ya da moleküller birbirinden ayırdedilemeyen parçacıklar gibi davranırlar. Bu nedenle sistemi niteleyen üleşim fonksiyonu,

$$Z = \frac{1}{N!}\xi^N \tag{6.2}$$

bağıntısından bulunur. Burada ξ bir tek atomun ya da molekülün üleşim fonksiyonudur ve N de gaz sistemindeki toplam parçacık sayısıdır. Bir tek atom ya da molekülün üleşim fonksiyonu, ya

$$\xi = \frac{1}{h^3} \iint e^{-\beta H(p,q)} dpdq \tag{6.3}$$

biçiminde tanımlanan klasik bağıntıdan, ya da

$$\xi = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \tag{6.4}$$

kuantum mekaniksel bağıntıdan bulunur. Burada ε_i, i. tek parçacık enerji durumunun enerjisidir ve toplama tüm tek parçacık enerji durumları üzerinden yapılır.

(6.3) bağıntısındaki H(p, q), ideal gazı oluşturan atom ya da moleküllerin p momentum ve q uzaysal koordinatlarına bağlı olarak ifade edilebilen kinetik ve potansiyel enerjilerinden oluşmaktadır. Atom ya da moleküller arasındaki etkileşmeler gözardı edildiği zaman, q uzaysal koordinatına bağlı olarak ortaya çıkan potansiyel enerji de gözardı edilir. Buna göre, ideal gaz sisteminin enerjisi, yalnızca atom ya da moleküllerin ötelenme hareketlerinden kaynaklanan kinetik enerji türünde olur.

Oysa bir ideal gaz sisteminde ötelenme serbestlik derecesi yanında, gazı oluşturan moleküllerin durumuna göre dönme ve titreşim serbestlik dereceleri de olabilir. O halde, toplam üleşim fonksiyonuna bu serbestlik derecelerinin getirdiği katkılar da eklenmelidir. Buna göre, bir ideal gaz sisteminin üleşim fonksiyonu gelen olarak.

$$Z = Z_{ö}\, Z_d\, Z_t\, Z_e\, Z_ç \tag{6.5}$$

Biçiminde yazılır. Burada, $Z_{ö}$, Z_d, ve Z_t sırasıyla, **ötelenme, dönme** ve **titreşim** serbestlik derecelerine karşı gelen üleşim fonksiyonlarıdır. Z_e, gazı oluşturan atom ya da moleküllerin **elektronik enerji düzeylerine karşı gelen** üleşim fonksiyonu ve $Z_ç$ de atomların **çekirdek spin kuantum sayısından** kaynaklanan bir katkıdır.

İdeal gaz sisteminin toplam üleşim fonksiyonunun, serbestlik derecelerine karşı gelen üleşim fonksiyonlarının çarpımı biçiminde yazılması bazı durumlarda doğru değildir. Çünkü, çoğu zaman sistemin bazı serbestlik dereceleri birbirinden bağımsız değildir.

6.2. İdeal Gazlarda Üleşim Fonksiyonu

Şimdi, (6.5) bağıntısı ile tanımlanan üleşim fonksiyonunun çarpanlarını teker teker oluşturmaya çalışalım.

6.2a. Ötelenme Hareketine Karşı Gelen Üleşim Fonksiyonu

Özdeş atom ya da moleküllerden oluşan bir ideal gaz sistemi ele alalım. Bir atom ya da molekülün kütlesi m olsun. O halde, bu atom ya da molekülün enerjisi (2.10) bağıntısına göre,

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mV^{2/3}}n^2$$

yazılır. Burada V, ideal gazın içinde bulunduğu kabın hacmi ve n de,

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

biçiminde tanımlanan kuantum sayısıdır. O halde, bir tek atom ya da molekülün üleşim fonksiyonu (6.4) bağıntısına göre,

$$\xi = \sum_{n_x,n_y,n_z} e^{-\left(\hbar^2\pi^2n^2/2mV^{2/3}kT\right)} \tag{6.6}$$

toplamından bulunur. Burada toplama, tüm tek parçacık kuantum durumları üzerinden yapılmaktadır. Bunu göstermek için,

$$\eta = \hbar^2\pi^2/2mV^{2/3}kT \tag{6.7}$$

kısaltması yaparak, yukarıdaki bağıntıyı,

$$\xi = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\eta n_x^2} \sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-\eta n_y^2} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\eta n_z^2} \tag{6.8}$$

yazalım. Seçilen ideal gaz sistemi klasik yaklaşıma uyduğu için n_x, n_y ve n_z nin ayrı ayrı olarak 0 dan ∞ a kadar alacağı değerler birbirine çok yakındır. Bu nedenle yukarıdaki toplamalar integrallerle değiştirilebilir.

Buna göre,

$$\xi = \int_o^{\infty} e^{-\eta n_x^2} dn_x \int_o^{\infty} e^{-\eta n_y^2} dn_y \int_o^{\infty} e^{-\eta n_z^2} dn_z \tag{6.9}$$

yazılır. Burada özdeş integrallerden herbiri,

$$\int_o^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2}\left(\pi/a\right)^{1/2}$$

olduğu için

$$\xi = \frac{1}{8}\left(\pi/\eta\right)^{3/2}$$

bulunur, ya da η yerine (6.7) bağıntısı kullanılırsa,

$$\xi = V\left(mkT/2\pi\hbar^2\right)^{3/2} \tag{6.10}$$

bulunur. Yani N tane atom ya da molekülden oluşan bir ideal gaz sisteminde bir tek atom ya da molekülün üleşim fonksiyonu (6.10) bağıntısı ile verilmektedir.

6.2b. Dönme Hareketine Karşı Gelen Üleşim Fonksiyonu

Kuantum mekaniğine göre, iki atomlu moleküllerden oluşan bir ideal gaz sisteminde kütle merkezinden geçen bir eksen çevresinde oluşan dönme hareketinin enerjisi,

$$\varepsilon = j\left(j+1\right)\hbar^2/2I \tag{6.11}$$

bağıntısı ile verilir. Burada, I bir tek molekülün dönme eksenine göre eylemsizlik momentidir. j, yörünge açısal momentuma ilişkin kuantum sayısıdır ve 0, 1, 2, ... gibi değerler alır. Buna göre, molekülün enerji düzeyleri (2j +1)-katlı çakışıktır.

O halde, böyle bir sistemde bir tek molekülün dönme hareketine karşı gelen üleşim fonksiyonu,

$$\xi_d = \sum_{j=0}^{\infty}\left(2j+1\right)e^{-j\left(j+1\right)\hbar^2/2IkT}$$

olacaktır. Burada,

$$b = \hbar^2/2IkT \tag{6.12}$$

kısaltması yapılırsa,

$$\xi_d = \sum_{j=0}^{\infty}\left(2j+1\right)e^{-j\left(j+1\right)b} \tag{6.13}$$

yazılır. Burada sorun, bu toplamayı oluşturmaktır. Yüksek sıcaklıklarda ardışık iki j kuantum sayısına karşı gelen enerji durumları birbirine çok yakın olduğu için yukarıdaki toplama yerine integral alınabilir. Ya da yukarıdaki toplama, yüksek sıcaklık yaklaşımında, Euler-Maclaurin toplamına göre yapılır. Bilindiği gibi, bu toplama,

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(x)dx + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f'''(0) - \frac{1}{30240}f^{v}(0) + \cdots$$

dır. O halde,

$$f(x) = (2x+1)e^{-x(x+1)b} \qquad (6.14)$$

gibi bir bağıntı tanımlanırsa,

$$\int_0^{\infty} f(x)dx = \int_0^{\infty} (2x+1)e^{-x(x+1)b}dx$$

yazılır. Eğer, y = x(x+1) değişken değiştirmesi yapılırsa, dy = (2x+1)dx olur. Buna göre,

$$\int_0^{\infty} f(x)dx = \int_0^{\infty} e^{-by}dy = 1/b$$

bulunur. Ayrıca, Euler-Maclaurin toplamındaki öteki terimler, (6.14) tanımı kullanılarak,

$f(0) = 1$
$f'(0) = 2-b$
$f'''(0) = -12b+12b^2$ -.....
$f^{v}(0) = 120b^2$.....

bulunur. O halde, (6.14) bağıntısı, yani bir tek molekülün dönme hareketine karşı gelen üleşim fonksiyonu,

$$\xi_d = \frac{1}{b} + \frac{1}{2} - \frac{2-b}{12} + \frac{-12b+12b^2}{720} - \frac{120b^2}{30240}$$

bulunur. Bu bağıntı, b ye göre yeniden düzenlenirse,

$$\xi_d = \frac{1}{b}\left\{1+\frac{1}{3}b+\frac{1}{15}b^2+\frac{4}{315}b^3\right\}$$

bulunur. Ya da b nin (6.12) deki değeri burada yerine konursa,

$$\xi_d = \frac{2IkT}{\hbar^2}\left\{1+\frac{1}{6}\left(\frac{\hbar^2}{IkT}\right)+\frac{1}{60}\left(\frac{\hbar^2}{IkT}\right)^2+\frac{1}{630}\left(\frac{\hbar^2}{IkT}\right)^3\right\} \qquad (6.15)$$

bağıntısı elde edilir.

Eğer sistemin kT ısıl enerjisi $\hbar^2/I$ biçimindeki dönme kinetik enerji çarpanından çok büyük ise $(\hbar^2/IkT)<<1$ olacağı için (6.15) bağıntısında birinci terim yanında öteki terimler gözardı edilir ve,

$$\xi_{kd} = \frac{2IkT}{\hbar^2} \qquad (6.16)$$

yazılır. Bu bağıntı, genel olarak, **klasik dönme üleşim fonksiyonu** adını alır ve bazı özel durumlarda rahatlıkla uygulanır.

6.2c. Titreşim Hareketine Karşı Gelen Üleşim Fonksiyonu

Titreşim serbestlik derecesine sahip olan bir ideal gaz sisteminde üleşim fonksiyonunu bulmaya çalışalım. Bu ideal gaz sistemi, bir doğru boyunca $\upsilon=\omega/2\pi$ frekansı ile titreşen N tane titreşiciden oluşsun. Kuantum mekaniğine göre bir tek titreşicinin titreşim hareketine karşı gelen enerji,

$$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(1/2+n\right) \qquad (6.17)$$

dır. Burada, n = 0, 1, 2, ... titreşim modlarını belirleyen kuantum sayısıdır. O halde, bir tek titreşicinin üleşim fonksiyonu,

$$\xi_t = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)\hbar\omega/kT}$$

bağıntısından bulunur. Bu bağıntıyı,

$$\xi_t = e^{-\hbar\omega/2kT}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega n/kT}$$

biçiminde yazalım ve $\hbar\omega/kT = \sigma$ kısaltması yapalım. O halde,

$$\xi_t = e^{-\sigma/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\sigma n}$$

bulunur. Oysa,

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\sigma n} = \frac{1}{1-e^{-\sigma}}$$

olduğu için,

$$\xi_t = \frac{e^{-\sigma/2}}{1-e^{-\sigma}} = \frac{1}{e^{\sigma/2} - e^{-\sigma/2}}$$

yazılır. Ya da, σ yerine, yeniden yukarıdaki değeri alınırsa, bir tek titreşicinin üleşim fonksiyonu,

$$\xi = \frac{e^{-\hbar\omega/2kT}}{1-e^{-\hbar\omega/2kT}} = \frac{1}{e^{-\hbar\omega/2kT} - e^{-\hbar\omega/2kT}} \qquad (6.18)$$

bulunur. Burada da, yüksek sıcaklık yaklaşımında, ħω/kT<< 1 olacağı için (6.18) bağıntısı,

$$\xi_{kt} = \frac{kT}{\hbar\omega} \qquad (6.19)$$

değerine ulaşır. Buna bir tek titreşicinin **klasik titreşim üleşim fonksiyonu** denir. Gerçekte, klasik fizik yasalarına göre bir tek titreşicinin enerjisi,

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2$$

dir. O halde, üleşim fonksiyonu tanımından,

$$\xi_{kt} = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} dq dp$$

$$= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p^2/2mkT} dp \int_{-\infty}^{\infty} e^{-m\omega^2 q^2/2kT} dq$$

yazılır. Burada,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\pi / a\right)^{1/2}$$

olduğu için,

$$\xi_{kt} = \frac{2\pi kT}{h\omega}$$

$$= \frac{kT}{\hbar\omega}$$

bulunur ki bu da (6.19) bağıntısı ile uyum içindedir.

6.2d. Elektronik Üleşim Fonksiyonu

İdeal gazlarda elektronik enerji düzeyleri gözönüne alındığı zaman görülür ki, uyarılmış enerji düzeyleri ile taban enerji düzeyi arasındaki enerji farkı çok büyüktür. Bu nedenle, sistemin üleşim fonksiyonuna katkı yalnızca taban enerji düzeyinden gelir. Genellikle taban enerji düzeyi tek katlıdır.O halde, bir tek atom ya da molekül için taban enerji düzeylerindeki çakışma sayısı $g_e = 1$ alınır. Böylece,

$$\xi_e = g_e = 1 \qquad (6.20)$$

dir.

6.2e. Çekirdek Üleşim Fonksiyonu

İdeal gazı oluşturan atamlorın çekirdek kuantum sayısı $i_ç$ ise bir tek atomun çekirdek enerji düzeyleri $(2i_ç+1)$-katlı çakışıktır. Bu nedenle bir tek atom için,

$$\xi_ç = 2i_ç + 1 \qquad (6.21)$$

yazılabilir.

Böylece, yukarıda bulunan ve (6.10), (6.16), (6.18), (6.20), (6.21) eşitlikleri ile verilen üleşim fonksiyonları birleştirilerek bir tek atom ya da molekülün toplam üleşim fonksiyonu bulunur. Yukarıdaki bağıntılardan yalnızca (6.10) ile verilen ötelenme serbestlik derecesine karşı gelen üleşim fonksiyonu gazın hacmine bağlıdır.

Çoğu kez ötelenme dışında kalan serbestlik derecelerinin üleşim fonksiyonu **iç üleşim fonksiyonu** olarak anılır. Buna göre,

$$\xi_{iç} = \xi_e \xi_ç \xi_d \xi_t \tag{6.22}$$

dir. O halde, bir tek atom ya da molekülün üleşim fonksiyonu

$$\xi = V\left(mkT/2\pi\hbar^2\right)^{3/2} \xi_{iç} \tag{6.23}$$

olacaktır. İdeal gazı oluşturan N tane özdeş ve birbirinden ayırdedilemeyen atom ya da molekül varsa toplam üleşim fonksiyonu,

$$Z = \frac{V^N}{N!}\left(mkT/2\pi\hbar^2\right)^{3N/2} \xi_{iç}^N \tag{6.24}$$

olacaktır.

6.3. Tek Atomlu Moleküllerde Üleşim Fonksiyonu

İdeal gazı oluşturan moleküller tek atomlu ise, dönme ve titreşim serbestlik derecesinden söz edilemez. Ayrıca, He, Ne, Ar gibi tek atomlu ideal gazlarda, elektronik enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı çok büyük olduğu için her atom taban enerji düzeyinde bulunur. Çoğu kez taban enerji düzeyi çakışık değildir. Bu nedenle tek atomlu ideal gazlarda $\xi_e = 1$ dir.

Öte yandan, atomun çekirdek kuantum sayısı $i_ç$ ise $\xi_ç = 2i_ç + 1$ olacaktır. O halde, tek atomlu bir molekülün üleşim fonksiyonu, yalnızca ötelenme serbestlik derecesi ile çekirdek spininden ileri gelecektir. Yani,

$$\xi = \left(2i_ç + 1\right)V\left(mkT/2\pi\hbar^2\right)^{3/2} \tag{6.25}$$

dir. N tane tek atomlu molekülün üleşim fonksiyonu ise,

$$Z = \left\{\left(2i_ç + 1\right)V\right\}^N \left(mkT/2\pi\hbar^2\right)^{3N/2} / N! \tag{6.26}$$

olacaktır.

6.4. İki Atomlu Moleküllerde Üleşim Fonksiyonu

H_2, N_2, O_2, HD ve D_2 gibi özdeş ya da özdeş olmayan iki atomlu bir ideal gaz sisteminde bir tek molekülün üleşim fonksiyonu,

$$\xi = \xi_ö \xi_{iç} \tag{6.27}$$

biçiminde yazılabilir.Burada $\xi_{ö}$, iki atomlu molekülün kütle merkezinin ötelenme hareketine karşı gelen üleşim fonksiyonudur ve (6.10) bağıntısı ile verilmektedir.

İç üleşim fonksiyonu ise uygun sıcaklıklı bir ortamda (6.22) bağıntısına benzer biçimde yazılabilir. ξ_e, tek atomlu moleküllerde olduğu gibi 1 ise,

$$\xi_{iç} = \xi_t \, \xi_d \, \xi_ç \tag{6.28}$$

olacaktır. Burada ξ_t ve ξ_d sırasıyla, (6.19) ve (6.16) bağıntılarıyla verilmektedir. $\xi_ç$ ise molekülü oluşturan atomların özdeş olmalarına bağlıdır. Yani iki atom özdeş değilse,

$$\xi_ç = (2i_A + 1)(2i_B + 1) \tag{6.29}$$

dir. Burada, i_A ve i_B, atomların çekirdek kuantum sayılarıdır.

Öte yandan, iki atom özdeş ise,

$$\xi_ç = (2i_ç + 1)^2 \tag{6.30}$$

olacaktır. Buna göre, özdeş olmayan A ve B gibi iki atomlu bir molekülde iç üleşim fonksiyonu,

$$\xi_{iç} = (2i_A + 1)(2i_B + 1)\xi_{kd}\xi_{kt} \tag{6.31}$$

olacaktır. Eğer, atomlar özdeş ise,

$$\xi_{iç} = (2i_A + 1)^2 \left\{\frac{\xi_{kd}}{g}\right\}\xi_{kt} \tag{6.32}$$

biçiminde yazılır. Burada, g niceliği **simetri sayısı** adını alır ve özdeş atomlardan oluşan molekülün dönmesiyle gerçekleşen şekillenim sayısını belirler. Kuşkusuz özdeş iki atomlu bir molekülde, dönme eksenine göre iki-katlı simetri olduğu için, g=2 dir.

Ancak, özdeş iki atomlu moleküllerin çoğunda dönme serbestlik derecesi ile çekirdek spini arasında kuvvetli bir bağlaşım vardır. Bu durumda iç üleşim fonksiyonu, (6.28) bağıntısının aksine, dönme ve çekirdek spininin birlikte ele alındığı,

$$\xi_{iç} = \xi_t \, \xi_{ç\text{-}d} \tag{6.33}$$

biçiminde yazılır. Burada, $\xi_{ç\text{-}d}$ **çekirdek-dönme** üleşim fonksiyonu adını alır ve yukarıda değinildiği gibi dönme ile çekirdek spininin birlikte ele alındığı durumu,

başka bir değişle, dönme serbestlik derecesiyle çekirdek spini arasındaki bağlaşımı niteler. Bağıntıdaki ξ_t, (6.19) ile verilen titreşim serbestlik derecesine karşı gelen üleşim fonksiyonudur.

$\xi_{ç\text{-}d}$ temelde, molekülü oluşturan özdeş atomların bozon ya da fermiyon olmalarına bağlıdır.

Buna göre, çekirdek-dönme üleşim fonksiyonu, fermiyon parçacıkları, yani özdeş iki fermiyonlu bir molekülde,

$$\xi_{ç-d} = i_ç\left(2i_ç+1\right)\xi_d^{çift} + \left(i_ç+1\right)\left(2i_ç+1\right)\xi_d^{tek} \tag{6.34}$$

ve bozon parçacıkları, yani özdeş iki bozunlu bir molekülde de,

$$\xi_{ç-d} = i_ç\left(2i_ç+1\right)\xi_d^{tek} + \left(i_ç+1\right)\left(2i_ç+1\right)\xi_d^{çift} \tag{6.35}$$

olacaktır. Burada,

$$\xi_d^{çift} = \sum_j \left(2j+1\right)e^{-j(j+1)\hbar^2/IkT} \qquad j=0,2,4,6,\cdots \tag{6.36}$$

ve

$$\xi_d^{tek} = \sum_j \left(2j+1\right)e^{-j(j+1)\hbar^2/2IkT} \qquad j=1,3,5,7,\cdots \tag{6.37}$$

bağıntısıyla tanımlanmıştır. Yani $\xi_d^{çift}$, (6.13) bağıntısı ile verilen dönme üleşim fonksiyonunun, j nin çift değerleri üzerinden toplamı ve ξ_d^{tek}, de j nin tek değerleri üzerinden toplamıdır.

Görülüyor ki, özdeş iki atomlu bir molekülde iç üleşim fonksiyonu için yazılan (6.32) ve (6.33) bağıntıları birbirinden oldukça farklıdır.

(6.34) ve (6.35) bağıntıları, çekirdek-dönme serbestlik derecesini niteleyen dalga fonksiyonlarının simetri özelliği gözönüne alınarak bulunmuştur. Gerçekte çekirdek-dönme hareketini niteleyen toplam dalga fonksiyonu,

$$\Psi_T = \Psi_d \Psi_s \tag{6.38}$$

biçiminde yazılabilir. Burada, Ψ_d dönme hareketini ve Ψ_s de çekirdek spinini niteleyen dalga fonksiyonlarıdır.

Kuantum fiziğine göre, çekirdek spin kuantum sayısı $i_ç$ = 1/2, 3/2, 5/2,.... gibi yarı-tam sayı olan fermiyonların toplam dalga fonksiyonu, fermiyonlar

yer değiştirdiği zaman işaret değiştirir. Yani fermiyonların toplam dalga fonksiyonu Ψ_T antisimetriktir. Aksine, çekirdek spin kuantum sayısı iç = 0, 1, 2, 3.... gibi tam sayı olan bozonlarda toplam dalga fonksiyonu, bozonlar yerdeğiştirdiği zaman aynı kalır. Yani bozonlarda toplam dalga fonksiyonu Ψ_T simetriktir. O halde, (6.38) bağıntısı ile tanımlanan Ψ_T nin simetrik ya da antisimetrik olması Ψ_d ve Ψ_s nin simetrik ve antisimetrik olmalarına bağlıdır.

Buna göre, fermiyonlarda Ψ_T nin antisimetrik olması için, Ψ_d ve Ψ_s den biri simetrik, öteki antisimetrik olmalıdır. (Ψ_d simetrik, Ψ_s antisimetrik, ya da Ψ_d antisimetrik, Ψ_s simetrik). Benzer biçimde, bozonlar da Ψ_T nin simetrik olması için, Ψ_d ve Ψ_s nin ikisi birden simetrik, ya da antisimetrik olmalıdır.

Herbirinin çekirdek spin kuantum sayısı $i_ç$ olan özdeş iki atomlu bir molekülde toplam $(2i_ç+1)^2$ tane spin dalga fonksiyonu vardır. Bunlardan $(i_ç+1)$ $(2i_ç+1)$ tanesi simetrik ve geri kalan $i_ç$ $(2i_ç + 1)$ tanesi de antisimetriktir. O halde, fermiyonlarda Ψ_T nin antisimetrik olması için $(i_ç +1)$ $(2i_ç + 1)$ tane simetrik spin fonksiyonu ile uyuşan dönme dalga fonksiyonu da simetrik olmalıdır.

Oysa yine kuantum mekaniğinden, dönme dalga fonksiyonunun, j = 0, 2, 4, 6, 8, ... gibi çift değerler için simetrik ve j = 1, 3, 5, 7,..... gibi tek değerler için de antisimetrik özellik taşıdığı bilinmektedir.

Buna göre, dönme kuantum sayısı j = 0, 1, 2, 3, 4, 5 gibi altı değer alan iki fermiyonlu bir molekülde, bu fermiyonların yerleşebileceği dönme enerji düzeyleri Şekil 6.1 de görüldüğü gibidir.

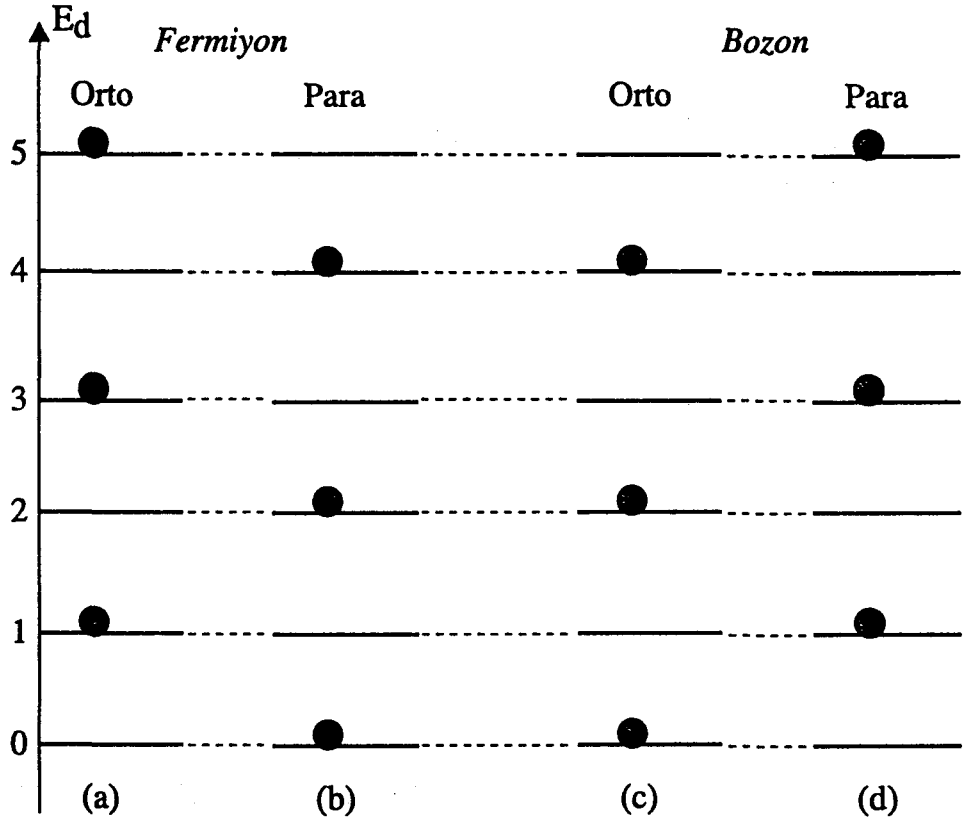
Eğer spin dalga fonksiyonu simetrik ise, Ψ_d antisimetrik olacağı için j = 1, 3, 5 dir. Buna göre, iki fermiyonlu moleküller Şekil 6la daki gibi 1, 3, 4 dönme enerji düzeylerine yerleşeceklerdir. Bu tür moleküllere **Orto-molekül** adı verilir. Yani orto-moleküllerde spin dalga fonksiyonu simetriktir.

Öte yandan, spin dalga fonksiyonu antisimetrik ise, Ψ_d simetrik olacağı için j = 0, 2, 4 dür. Buna göre, iki fermiyonlu moleküller, Şekli 6.1b'de görüldüğü gibi 0, 2, 4 dönme enerji düzeylerinde bulunacaklardır. Bu tip moleküllere de **Para-molekül** adı verilir.

O halde, özdeş iki fermiyonlu bir molekülün çekirdek-dönme üleşim fonksiyonu, orto-ve para-molekül durumlarına karşı gelen üleşim fonksiyonlarının toplamı olacaktır:

$$\xi_{ç\text{-}d} = \xi(\text{orto}) + \xi(\text{para}) \qquad (6.39)$$

Burada,



Şekil 6.1. Fermiyon ve bozonlarda dönme enerji düzeyleri ve parçacıkların yerleşimi.

$$\xi(\text{orto}) = (i_ç + 1)(2i_ç + 1)\xi_d^{\text{tek}} \tag{6.40}$$

ve

$$\xi(\text{para}) = i_ç(2i_ç + 1)\xi_d^{\text{çift}} \tag{6.41}$$

olduğu için (6.34) bağıntısı hemen elde edilir.

Öte yandan, özdeş iki bozonlu bir molekülde toplam dalga fonksiyonu simetriktir. O halde, $(2i_ç + 1)^2$ tane spin fonksiyonundan, simetrik olan $(i_ç + 1)(2i_ç + 1)$ tanesi ile uyuşan dönme dalga fonksiyonu simetrik ve geri kalan $i_ç(2i_ç + 1)$ tane antisimetrik spin fonksiyonu ile uyuşan dönme dalga fonksiyonu da yine antisimetrik olmalıdır.

Yine dönme kuantum sayısı j = 0, 1, 2, 3, 4, 5 olan iki bozonlu bir molekülde, bozonların yerleşebileceği dönme enerji düzeyleri Şekil 6.1c ve d de görülmektedir. Hem spin dalga fonksiyonu hem de ψ_d simetrik olduğu için j = 0, 2, 4 olacaktır. O halde, orto-bozon molekülleri 0, 2, 4 enerji düzeylerine yerleşirler, Şekil 6.1c.

Ayrıca, spin dalga fonksiyonu antisimetrik ise ψ_d de antisimetriktir ve j = 1, 3, 5 dir. Buna göre, para-bozon molekülleri 1, 3, 5 dönme enerji düzeylerine yerleşeceklerdir. Şekil 6.1d.

O halde, fermiyonlarda olduğu gibi, özdeş iki bozonlu bir molekülün çekirdek-dönme üleşim fonksiyonu orto-ve para-bozon molekülü durumlarına karşı gelen üleşim fonksiyonlarının toplamı olacaktır:

$$\xi_{ç\text{-}d} = \xi(\text{orto}) + \xi(\text{para}) \tag{6.42}$$

Burada,

$$\xi(\text{orto}) = (i_ç + 1)(2i_ç + 1)\xi_d^{\text{çift}} \tag{6.43}$$

ve

$$\xi(\text{para}) = i_ç(2i_ç + 1)\xi_d^{\text{tek}} \tag{6.44}$$

olduğu için (6.34) bağıntısı hemen elde edilir.

Demek ki, özdeş iki atomlu moleküllerde çekirdek ve dönme serbestlik dereceleri arasındaki bağlaşım, dönme dalga fonksiyonlarının simetri özelliğinden kaynaklanmaktadır.

Elde edilen bağıntılara göre bu tür moleküllerin ısı sığası, serbest enerjisi ve entropisi gibi termodinamik nicelikleri para ve orto moleküllerin getirdiği katkıların toplamı kadar olacaktır.

6.5. Çok Atomlu Moleküllerde Üleşim Fonksiyonu

Çok atomlu moleküllerin çoğunda, en düşük elektronik enerji düzeyi, uyarılmış enerji düzeylerinden çok uzaktır. Sistemin eylemsizlik momenti çok büyük olduğu için dönme hareketi klasik olarak ele alınabilir, tıpkı iki atomlu moleküllerde yüksek sıcaklık yaklaşımında olduğu gibi.

Bu durumda atomlar özdeş ise, dalga fonksiyonlarında simetri özelliği aranmaz ve üleşim fonksiyonu yarı-klasik olarak,

$$\xi_ö \xi_t \xi_ç [\xi_{kd} / g] \tag{6.45}$$

yazılır. Burada, $i_{çr}$ r. atomun çekirdek kuantum sayısı ise,

$$\xi_ç = \prod_r (i_{çr} + 1) \tag{6.46}$$

ile verilir ve çekirdek spin durumlarındaki çakışıklığı gösterir. ξ_{kd} klasik dönme üleşim fonksiyonudur ve

$$\xi_{kd} = \sqrt{\pi}\left\{2I_x kT/\hbar^2\right\}^{1/2}\left\{2I_y kT/\hbar^2\right\}^{1/2}\left\{2I_z kT/\hbar^2\right\}^{1/2} \qquad (6.47)$$

ifadesi ile verilir. Burada I_x, I_y, I_z, sistemin eylemsizlik momentinin x, y, z koordinat sistemindeki asal değerleridir.

(6.45) bağıntısındaki titreşim üleşim fonksiyonu ise,

$$\xi_t = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{e^{-\hbar\omega_i/2kT}}{e^{-\hbar\omega_i/2kT}} \qquad (6.48)$$

ile verilir. Burada n, bir moleküldeki atom sayıdır.

6.6. Tek Atomlu İdeal Gazlarda Termodinamik Nicelikler

Bundan önceki Kesim lerde ideal gazlarda üleşim fonksiyonunun nasıl bulunacağını inceledik. Üleşim fonksiyonu bilinen bir sistemde termodinamik nicelikler kolayca bulunabilir. Bu Kesim de bu niceliklerden bir kaçını türetmeye çalışacağız.

6.6a. Kimyasal Potansiyel

Tek atomlu ideal gazlarda kimyasal potansiyeli bulmak için, (6.1) bağıntısına dönelim. Gaz sistemini oluşturan toplam molekül sayısı N ise,

$$N = \sum_i n_i = \lambda \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

yazılır. Burada toplama tek molekülün üleşim fonksiyonudur ve (6.25) bağıntısı ile verilmektedir. Eğer molekülü oluşturan atomların çekirdek kuantum sayısı $i_ç = 0$ ise, yani çekirdek enerji düzeyleri çakışık değilse,

$$N = \lambda V\left(mkT/2\pi\hbar^2\right)^{3/2} \qquad (6.49)$$

olacaktır. Buradan λ çekilirse,

$$\lambda = \frac{N}{V}\left(2\pi\hbar^2 / mkT\right)^{3/2} \tag{6.50}$$

bulunur. Oysa (6.1) bağıntısına göre,

$$\lambda = e^{\mu/kT}$$

olduğu için kimyasal potansiyel,

$$\mu = kT\left\{\ln\frac{N}{V} + \frac{3}{2}\ln\left(2\pi\hbar^2 / mkT\right)\right\} \tag{6.51}$$

$$= -kT\ln\left(\xi / N\right)$$

eşitliği ile verilir. Burada (6.10) bağıntısı kullanıldı.

(6.50) bağıntısını biraz daha ayrıntılı bir biçimde inceleyelim. Bağıntıdaki $(2\pi\hbar^2/mkT)$ uzunluğun karesi boyutundadır. O halde, $(2\pi\hbar^2/mkT)^{3/2}$ de Broglie dalgaboyunun küpü, yani hacim boyutundadır. Bu niceliğe sistemin **kuantum hacmi** denir ve

$$V_k = \left(2\pi\hbar^2 / mkT\right)^{3/2} \tag{6.52}$$

ile gösterilir.

Buna göre sistemdeki toplam parçacık sayısı,

$$N = \lambda\left(V / V_k\right) \tag{6.53}$$

olacaktır. Ayrıca, N / V niceliği ideal gaz sisteminin birim hacmindeki molekül sayısı, yani derişimi olduğu için,

$$\lambda = V_k\left(N/V\right) = nV_k \tag{6.54}$$

yazılır. Yani, ideal gaz sisteminin kimyasal potansiyeli,

$$\mu = kT\ln\left(nV_k\right) \tag{6.55}$$

olacaktır. Demek ki, tek atomlu moleküllerden oluşan bir ideal gaz sisteminde kimyasal potansiyel, sistemin derişim katsayısına bağlıdır.

Şimdi yeniden (6.1) bağıntısına dönelim. (6.54) bağıntısından,

$$\bar{n}(\varepsilon) = nV_k e^{-\varepsilon/kT}$$

yazılabilir. Gerçekte $\bar{n}(\varepsilon)<1$ olduğu için, $V_k n<<1$ olmalıdır. Eğer n ve V_k tanımları dikkate alınırsa, yukarıdaki koşuldan,

$$\frac{N}{V} << \left(mkT/2\pi\hbar^2\right)^{3/2} \tag{6.56a}$$

olduğu kolayca görülür.

Bu koşul, ideal gaz tanımının temelinde yatan bir koşuldur. Başka bir değişle, (6.1) bağıntısını kontrol eden (6.56a) bağıntısıdır.

Öte yandan, de Broglie dalgaboyu,

$$\lambda_{deB} = \hbar/\left(2\pi mkT\right)^{1/2} \tag{6.56b}$$

olarak tanımlandığı için (6.56a) bağıntısından,

$$\left\{V/N\right\}^{1/3} >> \lambda_{deB} \tag{6.56c}$$

elde edilir.

6.6b. Ortalama Enerji

V. Bölüm de kanonik dağılım gösteren bir sistemde ortalama enerjinin üleşim fonksiyonu cinsinden,

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \tag{6.57a}$$

bağıntısıyla verileceğini görmüştük. O halde, çekirdek spini sıfır olan bir molekülde (6.26) bağıntısından,

$$\ln Z = N\left\{\ln\frac{V}{N} - \frac{3}{2}\ln\beta + \frac{3}{2}\ln\left(m/2\pi\hbar^2\right) + 1\right\} \tag{6.57b}$$

bulunur. O halde

$$\bar{E} = \frac{3}{2}NkT \tag{6.57c}$$

olur.

Bu bağıntıya, eşüleşim kuramından da ulaşabiliriz. Tek atomlu ideal gazlarda enerji, yalnızca ötelenme hareketinden kaynaklanır. N tane molekülün üç boyutlu hareketinde 3N tane serbestlik derecesi vardır. Eşüleşim kuramına göre her serbestlik derecesi için ortalama enerji kT/2 olduğundan,

$$\overline{E} = 3N\left(\frac{1}{2}kT\right) = \frac{3}{2}NkT \tag{6.57d}$$

bulunur. Burada, Avogadro sayısı ve mol cinsinden $N=\upsilon N_A$ ve $R=kN_A$ yazılırsa,

$$\overline{E} = \frac{3}{2}\upsilon RT \tag{6.57e}$$

elde edilir.

6.6c. Entropi

Yine V. Bölüm de entropinin,

$$S = k\left\{\ln Z + \beta\overline{E}\right\} \tag{6.58}$$

bağıntısı ile verileceğini görmüştük. Burada lnZ ve E için sırasıyla (6.57b) ve (6.57c) bağıntıları kullanılırsa,

$$S = Nk\left\{\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln\left(mkT/2\pi\hbar^2\right) + \frac{5}{2}\right\} \tag{6.59}$$

bulunur. Bu bağıntı III. Bölüm'de genel anlamda incelediğimiz entropi bağıntısı ile aynıdır. Bu bağıntıyı,

$$S = Nk\left\{\ln\frac{V}{N}\left(mkT/2\pi\hbar^2\right)^{3/2} + \frac{5}{2}\right\} \tag{6.60}$$

biçiminde yazalım. Burada n ve V_k nicelikleri kullanılırsa,

$$S = Nk\left\{-\ln V_k n + \frac{5}{2}\right\} \tag{6.61}$$

bulunur. Yani tek atomlu ideal gazlarda entropi kuantum hacmi ile gazın derişimine bağlıdır. Klasik yaklaşımda, $nV_k << 1$ olduğu için $-\ln(nV_k) > 0$ olacaktır.

Bu bağıntıya tek atomlu ideal gazlarda **Sackur-Tetrode bağıntısı** adı verilir.

Öte yandan, entropi sistemin denge durumuna ilişkin bir nicelik olduğu için onu, olasılık cinsinden de ifade edebiliriz. Daha önce bulunduğu gibi,

$$P(E_r)=\frac{e^{-E_r/kT}}{\sum_r e^{-E_r/kT}}=\frac{1}{Z}e^{-E_r/kT} \qquad (6.62)$$

dir. Bu bağıntı uyarınca,

$$E=\frac{1}{Z}\sum_r E_r e^{-E_r/kT}$$

yazılır. O halde, (6.58) bağıntısı,

$$S=k\left\{\ln Z+\frac{1}{kTZ}\sum_r E_r e^{-E_r/kT}\right\}$$

biçiminde yazılır. Burada lnZ ifadesi Z/Z ile çarpılır ve $Z = \sum_r e^{-E_r/kT}$ yazılırsa,

$$S=k\sum_r\left\{\ln Z+\frac{E_r}{kT}\right\}\frac{e^{-E_r/kT}}{Z}$$

bağıntısı bulunur. Burada parantez içi, (6.62) bağıntısı uyarınca $-\ln P(E_r)$ ve geri kalan da $P(E_r)$ olduğu için,

$$S=-k\sum_r P(E_r)\ln P(E_r) \qquad (6.63)$$

bulunur. Bu bağıntıya **Boltzmann** ya da **Gibbs entropisi** adı verilir.

6.6d Isı Sığası

Tanım olarak değişmez hacim altında bir sistemin ısı sığası,

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V$$

bağıntısı ile verilir. O halde,

$$C_V = \frac{3}{2}Nk = \frac{3}{2}\upsilon R \qquad (6.64)$$

bulunur. Demek ki, tek atomlu ideal gazlarda değişmez hacim altındaki ısı sığası sıcaklıktan bağımsızdır.

6.6e. Durum Denklemi

(5.37) bağıntısına göre ideal gaz sisteminin basıncı,

$$P = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

ile verilir. Burada, ln Z yerine (6.57b) deki değer kullanılırsa,

$$P = NkT = \upsilon RT \qquad (6.65)$$

bulunur.

6.7. İdeal Gazlarda Denge Durumu: Kütle- Etki Yasası

Herbirinde $N_1, N_2, \ldots\ldots, N_n$ tane atom ya da molekül bulunan n bileşenli bir makroskopik sistem gözönüne alalım. Bir V hacmini dolduran bu makroskopik sistemdeki bileşenlerin herbiri birbirinden istatistiksel olarak bağımsız olsun. Bu durumda, toplam sistemin üleşim fonksiyonu,

$$Z = \prod_i \xi_i^{N_i} / N_i! \qquad (6.66)$$

olacaktır. Burada, ξ_i i. bileşendeki bir tek atom ya da molekülün üleşim fonksiyonudur.

Böyle bir sistemin (bir ideal gaz karışımının) en olası durumu denge durumudur ve bu durum lnZ nin maksimum değer almasıyla belirlenir. Yani, ideal gaz karışımının denge durumu,

$$\ln Z = \sum_i N_i \left\{ \ln\left(\xi_i / N_i\right) + 1 \right\} = \text{Maksimum} \tag{6.67}$$

koşuluyla belirlenir.

Şimdi,

$$AB \Leftrightarrow A + B,\ AB - A - B = 0$$

gibi bir kimyasal tepkime ele alalım. Bu tepkime, bir AB bileşiğinin bozunarak A ve B gibi iki ürün, ya da A ve B bileşenlerinin tepkimeye girerek AB gibi bir ürün oluşturmasını göstermektedir.

Kimyasal tepkimede denge kurulduğu zaman (6.67) koşulu sağlanmış olacaktır. Bu demektir ki, N_A, N_B, N_{AB} sırasıyla, A, B, AB bileşenlerinin denge durumundaki atom ya da molekül sayıları ise,

$$\ln Z = N_{AB}\left\{\ln\left(\xi_{AB}/N_{AB}\right)+1\right\} + N_A\left\{\ln\left(\xi_A/N_A\right)+1\right\} + N_B\left\{\ln\left(\xi_B/N_B\right)+1\right\} = \text{maksimum}$$

dur. O halde,N_{AB}, N_A, N_B sayılarındaki δN_{AB}, δN_A, δN_B gibi değişimler bu denge koşulunu bozmayacaktır. Yani,

$$\delta \ln Z = \delta N_{AB} \ln\left(\xi_{AB}/N_{AB}\right) + \delta N_A \ln\left(\xi_A/N_A\right) + \delta N_B \ln\left(\xi_B/N_B\right) = 0$$

dir. Burada kuşkusuz,

$$N_A + N_{AB} = \text{Değişmez}$$

ve

$$N_B + N_{AB} = \text{Değişmez}$$

olduğu gözönünde tutulmalıdır. Buna göre,

$$\delta N_A + \delta N_{AB} = \delta N_B + \delta N_{AB} = 0$$

olacağı için, yukarıdaki bağıntı

$$\delta \ln Z = \left[\ln\left(\xi_{AB}/N_{AB}\right) - \ln\left(\xi_A/N_A\right) - \ln\left(\xi_B/N_B\right)\right]\ \delta N_{AB} = 0$$

biçiminde yazılabilir. Buradan da,

$$\ln\frac{\xi_{AB}}{N_{AB}} = \ln\frac{\xi_A \xi_B}{N_A N_B}$$

ya da

$$\xi_{AB}\xi_A^{-1}\xi_B^{-1} = N_{AB}N_A^{-1}\ N_B^{-1} \tag{6.68}$$

sonucuna ulaşılır. Bu sonuca göre, bir kimyasal tepkimede, tepkimeye giren bileşenlerle tepkimeden çıkan ürünlerin üleşim fonksiyonları ve onların atom ya da molekül sayıları arasında belirgin bir özellik vardır.

Öte yandan A_1, A_2,.... , A_n gibi n bileşenli bir kimyasal tepkime,

$$\upsilon_1 A_1 + \upsilon_2 A_2 + ... + \upsilon_n A_n = 0 \tag{6.69}$$

biçiminde yazılabilir. Burada υ_1, υ_2, ... υ_n ler pozitif ya da negatif sayılardır ve genelde kimyasal tepkimeye giren bileşenler için negatif ve kimyasal tepkime ürünleri için de pozitif alınırlar. Örneğin (6.69) da A_1 = AB A_2 = A, A_3 =B alınır ve yukarıdaki tanımdan υ_1 = 1, υ_2 = -1, υ_3 = -1 denirse A + B → AB gibi bir kimyasal tepkime elde edilir. O halde, (6.69) kimyasal tepkimesine uyan (6.68) bağıntısına benzer bağıntı,

$$\xi_1^{\upsilon_1}\xi_2^{\upsilon_2}....\xi_n^{\upsilon_n} = N_1^{\upsilon_1}N_2^{\upsilon_2}...N_n^{\upsilon_n} = K_n \tag{6.70}$$

olacaktır. Böylece elde edilen K_n niceliğine **denge değişmezi** adı verilir ve kimyasal tepkimenin denge durumunu kontrol eder.

N bileşenli sistemin toplam hacmi V ise $n_1 = N_1/V$, $n_2=N_2/V$.... gibi nicelikler, her bileşenin birim hacmindeki atom ya da molekül sayısı yani onların derişimi olacaktır. Buna göre (6.70) bağıntısı yeniden yazılırsa,

$$\xi_1^{\upsilon_1}\xi_2^{\upsilon_2}....\xi_n^{\upsilon_n} = n_1^{\upsilon_1}n_2^{\upsilon_2}...n_n^{\upsilon_n}V^{\upsilon} \tag{6.71}$$

elde edilir. Burada,

$$\upsilon = \upsilon_1 + \upsilon_2 + ... + \upsilon_n \tag{6.72}$$

kısaltması yapıldı. Eğer,

$$n_1^{\upsilon_1} n_2^{\upsilon_2} \ldots . n_n^{\upsilon_n} = K_d \tag{6.73}$$

tanımı yapılırsa,

$$K_n = K_d V^{\upsilon} \tag{6.74}$$

bulunur.n bileşenli ideal gaz sistemindeki bileşenlerin herbirinin derişimi ile ilgili denge değişmezi olan K_d niceliği, (6.70) gereği,

$$K_d = \xi^{\upsilon 1} \xi^{\upsilon 2} \ldots \xi^{\upsilon n} V^{-\upsilon} \tag{6.75}$$

olacaktır.

Ayrıca (6.75) bağıntısındaki ξ_i üleşim fonksiyonları V ile orantılı olduğu için Kd niceliği, sisteme ilişkin özelliklerden yalnızca sıcaklığa bağıl olacaktır. (6.75) bağıntısına **Kütle-Etki Yasası** adı verilir ve Kd, istatistik fizik kuralları kullanılarak hesaplanırsa, (6.73) bağıntısından belli bir T sıcaklığındaki bileşen derişimi bulunabilir.

(6.75) bağıntısından K_d yi hesaplamak, üleşim fonksiyonlarının hesaplanmasını içermektedir. Genelde,

$$\xi = \xi_{ö} \xi_{iç}$$

biçiminde yazılır. Burada $\xi_{ö}$ bir tek atom ya da molekülün ötelenme serbestlik derecesine ilişkin üleşim fonksiyonudur ve

$$\xi_{ö} = V\left(mkT/2\pi\hbar^2\right)^{3/2}$$

ile verilmektedir. $\xi_{iç}$ ise dönme, titreşim, çekirdek ve elektronik serbestlik derecelerine bağlı olarak tanımlanır. Ancak kimyasal tepkimelerde, bir bileşiğin bozunarak başka ürünler oluşturması için sistem üzerine bozunma enerjisine eşit bir iş yapmak gerekir. Bu nedenle, bir sistemin üleşim fonksiyonu olarak tanımladığımız,

$$\xi = \sum_r e^{-\beta\varepsilon_r}$$

bağıntısındaki ε_r enerjisi, bozunma enerjisini de içermelidiri. O halde, bozunma enerjisi (-B) olan bir tek molekülün üleşim fonksiyonuna $e^{\beta B}$ gibi bir terim eklenmelidir. Bu nedenle, (6.75) bağıntısındaki bileşenlerden herbirinin bir tek molekülünün üleşim fonksiyonu,

$$\xi = V\left(mkT/2\pi\hbar^2\right)^{3/2}\xi_e\xi_{ç-d}\xi_t e^{\beta B} \qquad (6.76)$$

olacaktır.

6.8. Örnek Çözümler

1. Klasik Dönme Hareketi

Herbirinin kütlesi m olan iki atomdan oluşan bir molekülde, dönme kinetik enerjisi,

$$\varepsilon_d = \frac{1}{2I}\left\{P_\theta^2 + P_\phi^2/\sin^2\theta\right\} \qquad (6.77)$$

ile veriliyor. Burada I, eylemsizlik momenti, θ ***ve*** ϕ ***polar açılar ve*** P_θ, P_ϕ ***ise momentum bileşenleridir. Bu molekülün klasik dönme üleşim fonksiyonunu bulunuz.***

Klasik dönme üleşim fonksiyonu,

$$\xi = \frac{1}{h^2}\iiint\int e^{-\varepsilon_d/kT}d\theta d\phi dP_\theta dP_\phi$$

biçiminde yazılabilir.

Burada, (6.77) bağıntısı kullanılır ve integral bileşenlerine göre yazılırsa,

$$\xi_{kd} = \frac{1}{h^2}\int_o^{2\pi}d\phi\int_o^{\pi}d\theta\int_{-\infty}^{\infty}e^{-P_\theta^2/2IkT}dP_\theta\int_{-\infty}^{\infty}e^{-P_\phi^2/2IkT\sin^2_\theta}dP_\phi \qquad (6.78)$$

elde edilir.

Önce, P_ϕ sonra da P_θ ya göre integral alınarak bulunan,

$$\int_{-\infty}^{\infty}e^{-P_\phi^2/2IkT\sin^2_\theta}dP_\phi = \left\{2\pi IkT\sin^2_\theta\right\}^{1/2}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}e^{-P_\theta^2/2IkT}dP_\theta = \left\{2\pi IkT\right\}^{1/2}$$

değerler (6.78) de yerlerine konursa,

$$\xi_{kd} = \frac{2\pi IkT}{h^2} \int_o^{2\pi} d\phi \int_o^{\pi} \sin\theta d\theta \tag{6.79}$$

elde edilir. Son olarak θ ve ϕ ye göre ayrı ayrı integral alınırsa,

$$\xi_{kd} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} = \frac{2IkT}{\hbar^2} \tag{6.80}$$

bulunur.

Şimdi bu molekülün, klasik yaklaşımdaki (yüksek sıcaklıklardaki) termodinamik niceliklerini bulalım.

i) Serbest Enerji. Tanım olarak,

$$F_d = -kT \ln \xi_{kd}$$

olduğu için,

$$S_d = k\left\{\ln(2IkT/\hbar^2) + 1\right\}$$

bulunur.

ii) Ortalama Dönme Enerjisi. Yine tanım olarak,

$$\bar{\varepsilon}_d = \frac{\partial \ln \xi_{kd}}{\partial \beta}$$

ile verilir. Buna göre,

$$\bar{\varepsilon}_d = kT$$

bulunur.

iii) Entropi. Molekülün entropisi,

$$S_d = k\left\{\ln \xi_{kd} + \beta \bar{\varepsilon}_d\right\}$$

bağıntısından bulunur. Buna göre,

$$S_d = k\left\{In\left(2IkT/\hbar^2\right)+1\right\}$$

dir.

iv) Isı Sığası. Molekülün değişmez hacim altındaki ısı sığası,

$$C_{Vd} = \left(\frac{\partial \bar{\varepsilon}_d}{\partial T}\right)_V$$

bağıntısından kolayca bulunur:

$$C_{Vd} = k$$

2. CO_2 Gazında Termodinamik Nicelikler.

CO_2 gazının 273K sıcaklık ve 1 Atmosfer basıncındaki termodinamik niceliklerini bulunuz.

Veriler: *Molekül ağırlığı : M = 44.*
O = C = O biçimindeki yapı için eylemsizlik momenti, I=71.67x10^{-47} kgm^2.
Normal titreşim modları, $\upsilon_1 = \upsilon_2 = 1.99x10^{13}$ Hz, $\upsilon_3 = 4.13x10^{13}$ Hz, $\upsilon_4 = 7.29x10^{13}$ Hz ve g = 2 dir.

Bu örnek daha önce türetilen bağıntıların nasıl uygulanacağını sergilemek amacını gütmektedir. Termodinamik nicelikleri bulmak için önce üleşim fonksiyonunu bulmak gerekir. Genel bağıntı olarak üleşim fonksiyonu,

$$Z = \frac{V^N}{N!}\left\{mkT/2\pi\hbar^2\right\}^{3N/2}\xi_{iç}^N \qquad (6.81)$$

dir. Burada iç üleşim fonksiyonu,

$$\xi_{iç} = \xi_e \xi_ç \xi_t \left(\xi_d / g\right) \tag{6.82}$$

ile verilmektedir, $\xi_{iç}^{N}$ dışında kalan çarpan ise ötelenme serbestlik derecesine bağlı üleşim fonksiyonudur. O halde, sistemin termodinamik niceliklerini, önce ötelenme hareketine göre ve daha sonra da iç etkileşmeye göre bulmaya çalışalım.

a) Ötelenme hareketine ilişkin nicelikler:

i) Serbest enerji.

$$F_ö = -kT \ln Z_ö$$
$$= -kTN\left\{\ln\left(mkT/2\pi\hbar^2\right)^{3/2} \frac{V}{N} + 1\right\}$$

olacaktır.

CO_2 gazı ideal gaz yasalarına uyduğu için NkT = υRT ve V/N = kT/P alınırsa,

$$F_ö = -\upsilon RT\left\{\ln\left(mkT/2\pi\hbar^2\right)^{3/2} \frac{kT}{P} + 1\right\}$$

elde edilir. O halde, sistemin mol başına serbest enerjisi,

$$F_{ö/\upsilon} = -RT\left\{\ln\left(mkT/2\pi\hbar^2\right)^{3/2} \frac{kT}{P} + 1\right\} \left(J/mol\right)$$

olmalıdır. Burada m bir tek CO_2 molekülünün kütlesidir ve verilere göre m = 44x1.67x10^{-27} = 7.3x10^{-26} kg'dir. Ayrıca RT = 2.3x10^{3}J, kT/P = 3.8x10^{-26} m^3, mkT/2πħ^2 = 4.0x10^{21} kg.J^{-1}s^{-2} sayısal değerleri yukarıda kullanılırsa,

$$F_{ö/\upsilon} = -3.9x10^4 J/mol$$

bulunur.

ii) Ortalam Enerji.

$$\overline{E}_ö = -\frac{\partial \ln Z_ö}{\partial \beta}$$

$$= \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} \upsilon RT$$

bulunur ve mol başına ortalam enerji,

$$\bar{E}_{ö/\upsilon} = \frac{3}{2} RT\left(J/mol\right)$$

$$= 3.4x10^3 J/mol$$

olur.

iii) Entropi.

$$S_ö = k\left\{\ln Z_ö + \beta \bar{E}_ö\right\}$$

$$= kN\left\{\ln\left(mkT/2\pi\hbar^2\right)^{3/2} \frac{kT}{P} + 5/2\right\}$$

$$= \upsilon R\left\{\ln\left(mkT/2\pi\hbar^2\right)^{3/2} \frac{kT}{P} + 5/2\right\}$$

bulunur. Ya da mol başına entropi,

$$S_{ö/\upsilon} = R\left\{\ln\frac{kT}{P}\left(mkT/2\pi\hbar^2\right)^{3/2} + 5/2\right\} \left(J/K.mol\right)$$

$$= 1.5x10^2 J/K.mol$$

dur.

iv) Kimyasal Potansiyel.

(6.5) bağıntısından,

$$\mu_ö = kT\left\{\ln\left(2\pi\hbar^2/mkT\right)^{3/2} \frac{N}{V}\right\}$$

dir. Bunu bilinenler cinsinden yazarsak,

$$\mu_{ö} = kT\left\{\ln\left(2\pi\hbar^2/mkT\right)^{3/2}\frac{P}{kT}+1\right\}\ (J)$$

$$= -6.93x10^{-20}\ J$$

v) Isı Sığası.

Değişmez hacim altındaki ısı sığası, enerji bağıntısından bulunur:

$$C_{ö/\upsilon} = \frac{3}{2}R\left(J/K.mol\right)$$

$$= 12.5J/K.mol$$

b) Dönme Hareketine İlişkin Nicelikler.

CO_2 gazı ideal gaz sistemine uyduğu için dönme üleşim fonksiyonu klasik olarak ele alınabilir. O halde,

$$Z_{kd} = \left\{2IkT/g\hbar^2\right\}^N$$

ile verilir.

i) Serbest Enerji.

$$F_d = -kT\ln Z_{kd}$$

$$= -kT\ln\left(2IkT/g\hbar^2\right)$$

$$= -\upsilon RTIn\left(2IkT/g\hbar^2\right)$$

bulunur. O halde, mol başına serbest enerji,

$$F_{d/\upsilon} = -RT\ln\left(2IkT/g\hbar^2\right)\left(J/mol\right)$$

olacaktır. Burada verilerden yararlanılırsa,

$$F_{d/\upsilon} = -11.7x10^4\ J/mol$$

bulunur.

ii) Ortalama Enerji

$$\overline{E}_d = -\frac{\partial \ln Z_{kd}}{\partial \beta}$$

$$= kTN = \upsilon RT$$

dir. Böylece mol başına ortalama enerji,

$$\overline{E}_{d/\upsilon} = RT\left(J/mol\right)$$

$$= 2.3x10^3 J/mol$$

bulunur.

iii) Entropi

$$S_d = k\left\{\ln Z_{kd} + \beta \overline{E}_d\right\}$$

$$= kN\left\{\ln\left(2IkT/g\hbar^2\right)+1\right\}$$

$$= \upsilon R\left\{\ln\left(2IkT/g\hbar^2\right)+1\right\}$$

dir. O halde, mol başına entropi,

$$S_{d/\upsilon} = R\left\{\ln\left(2IkT/g\hbar^2\right)+1\right\}\ \left(J/K.mol\right)$$

$$= 4.36x10^2 J/K.mol$$

olacaktır.

iv) Isı Sığası.

$$C_d = \left(\frac{\partial \overline{E}_d}{\partial T}\right)_v$$

$$= \upsilon R$$

dir. O halde, mol başına ısı sığası,

$$C_{d/\upsilon} = R\left(J/K.mol\right)$$

$$= 8.3\ J/K.mol$$

bulunur.

c) Titreşim Hareketine İlişkin Nicelikler.

CO_2 İdeal gazında titreşim hareketine karşı gelen üleşim fonsiyonu,

$$Z_t = \xi_t^N$$

ve

$$\xi_t = \prod_i \frac{e^{-\hbar\omega_i/2kT}}{1-e^{-\hbar\omega_i/2kT}}$$

bağıntısı ile verilmişti. Buradan,

$$\ln Z_t = -N\sum_{i=1}^{4}\left\{\frac{\hbar\omega}{2kT} + \ln\left(1-e^{-\hbar\omega_i/kT}\right)\right\}$$

bulunur.

i) Serbest Enerji.

$$F_t = -kT\ln Z_t$$

$$= kTN\sum_{i=1}^{4}\left\{\frac{\hbar\omega_i}{2kT} + \ln\left(1-e^{-\hbar\omega_i/kT}\right)\right\}$$

$$= \upsilon RT\sum_{i=1}^{4}\left\{\frac{\hbar\omega_i}{2kT} + \ln\left(1-e^{-\hbar\omega_i/kT}\right)\right\}$$

ya da mol başına serbest enerji,

$$F_{t/\upsilon} = RT\sum_{i=1}^{4}\left\{\frac{\hbar\omega_i}{2kT} + \ln\left(1-e^{-\hbar\omega_i/kT}\right)\right\}$$

bulunur. Burada, verilerden yararlanarak $\theta_i = \hbar\omega_i/k$ gibi bir sıcaklık tanımı yapılırsa, θ_1 = 955K, θ_2=955K, θ_3=1981K, θ_4=3497K değerleri bulunur. Buna göre, mol başına serbest enerji,

$$F_{t/\upsilon} = RT\sum_{i=1}^{4}\left\{\frac{\theta_i}{2T} + \ln\left(1-e^{-\theta_i/T}\right)\right\}\ \left(J/mol\right)$$

biçiminde yazılır. Sayısal değerler kullanılırsa,

$$F_{t/\upsilon} = 3.1x10^4\,J/mol$$

olur. Burada, ikinci terimden gelen katkı son derece küçük olduğu için işlemlerde gözardı edilmiştir.

ii) Ortalama Enerji.

$$\overline{E}_t = kT^2 \frac{\partial \ln Z_t}{\partial T}$$

$$= -kNT^2 \sum_i \left\{ -\frac{\hbar\omega_i}{2kT^2} - \left(\frac{\hbar\omega_i}{kT^2}\right) \frac{e^{-\hbar\omega_i/kT}}{1-e^{-\hbar\omega_i/kT}} \right\}$$

$$= N \sum_{i=1}^{4} \left\{ \frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{-\hbar\omega_i/kT} - 1} \right\}$$

ya da

$$\overline{E}_{t/\upsilon} = N_A \sum_{i=1}^{4} \hbar\omega_i \left\{ 1/2 + \left(e^{-\theta_i/T} - 1\right)^{-1} \right\} \left(J/mol\right)$$

$$= 30.7x10^3\,J/mol$$

bulunur.

iii) Entropi.

$$S_t = k\left\{\ln Z_t + \beta \overline{E}_t\right\}$$

$$= kN \sum_{i=1}^{4} \left\{ \frac{\hbar\omega_i/kT}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1} - \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}\right) \right\}$$

ya da

$$S_{t/\upsilon} = R\left\{ \sum_{i=1}^{4} \frac{\hbar\omega_i/kT}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1} - \sum_{i=1}^{4} \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}\right) \right\}$$

$$= R\left\{\sum_{i=1}^{4}\frac{\theta_i/T}{e^{\theta_i/T}-1} - \ln\left(1-e^{-\theta_i/T}\right)\right\}\left(J/K.mol\right)$$

bulunur. θ_i yerine yukarıda bulunan değerler kullanılırsa,

$$S_{t/\upsilon} = 2.3 \ J/K.mol$$

bulunur.

iv) Isı Sığası.

$$C_t = \left(\frac{\partial E_t}{\partial T}\right)_v$$

$$= Nk\sum_{i=1}^{4}\left(\frac{\hbar\omega_i}{kT}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_i/kT}}{\left(e^{\hbar\omega_i/kT}-1\right)^2}$$

$$= \upsilon R\sum_{i=1}^{4}\left(\frac{\hbar\omega_i}{kT}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_i/kT}}{\left(e^{\hbar\omega_i/kT}-1\right)^2}$$

ya da

$$C_{t/\upsilon} = R\sum_{i=1}^{4}\left(\frac{\theta_i}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_i/T}}{\left(e^{\theta_i/T}-1\right)^2}\left(J/K.mol\right)$$

$$= 0.69 \ J/K.mol$$

bulunur.

(6.82) bağıntısı ile verilen iç üleşim fonksiyonunu tamamlamak için elektronik ve çekirdek durumlarına karşı gelen çarpanları da bulmamız gerekir. CO_2 gazında taban enerji durumu uyarılmış enerji düzeylerinden çok uzak olduğu için $\xi_e = 1$ dir. Yani, taban enerji durumu çakışık değildir. Öte yandan CO_2 molekülünü oluşturan ^{16}O ve ^{12}C atomlarının çekirdek spin kuantum sayıları sıfır olduğu için $\xi_ç = 1$ dir. Böylece CO_2 ideal gazının, termodinamik nicelikleri (a) (b) (c) alt kesimlerinde bulduğumuz niceliklerin toplamı olacaktır. Yani:

$$\overline{E} = \overline{E}_{ö} + \overline{E}_{kd} + \overline{E}_{t} = 36.4x10^{3}\,J/mol$$

$$F = F_{ö} + F_{kd} + F_{t} = -12.5x10^{4}\,J/mol$$

$$S = S_{ö} + S_{kd} + S_{t} = 5.88x10^{2}\,J/K.mol$$

$$C_v = C_{ö} + C_{kd} + C_{t} = 21.5\ J/K.mol$$

bulunur.Burada toplam serbest enerji F = E-ST bağıntısından da bulunabilir.

3. CH_4 Gazında Termodinamik Nicelikler.

CH_4 (metan) gazının ideal gaz koşullarına uyduğunu varsayalım. a) Sistemin termodinamik niceliklerini oluşturunuz. b) Eğer metan daki H yerine D koyarak elde edilen CH_3D, CH_2D_2, CHD_3, CD_4 metan türevleri incelenseydi, termodinamik niceliklerde bir değişme olur muydu?

a) Sistemin toplam serbestlik derecesi 3N dir. Burada N = 5 olduğu için toplam serbestlik derecesi 15 dir. Sistemin 3 ötelenme ve 3 tane de dönme serbestlik derecesi vardır. O halde sistemin titreşim serbestlik derecesi 15-6 = 9 dur.

Yüksek sıcaklıklarda molekülün dönme hareketi ile çekirdek durumu birbirini etkilemez. Bu nedenle bir tek molekülün çekirdek-dönme üleşim fonksiyonu.

$$\xi_{ç-d} = \left(2i_H - 1\right)^4 \left(2i_C - 1\right)\left(\xi_{kd}/g\right)$$

yazılır. Burada, $i_H = 1/2$, $i_C = 0$ ve çok atomlu moleküllerde klasik dönme üleşim fonksiyonu (6.47) bağıntısında, $I_X = I_y = I_Z = I$ alınırsa,

$$\xi_{ç-d} = \frac{16}{g}\sqrt{\pi}\left\{\frac{2IkT}{\hbar^2}\right\}^{3/2}$$

bulunur. Burada g, CH_4 deki simetri sayısıdır ve metan 3 tane dört-katlı simetriye sahip olduğu için g =12 dir. O halde,

$$\xi_{ç-d} = \frac{4}{3}\sqrt{\pi}\left\{2IkT/\hbar^2\right\}^{3/2} \qquad (6.83)$$

elde edilir.

Öte yandan titreşim serbestlik derecesine karşı gelen üleşim fonksiyonu,

$$\xi_t = \sum_{i=1}^{9} \frac{e^{-\hbar\omega_i/2kT}}{1-e^{-\hbar\omega_i/kT}} \qquad (6.84)$$

olacaktır.

Böylece CH_4 gazını oluşturan N tane metan molekülünün üleşim fonksiyonu,

$$Z = \frac{1}{N!}\left[\xi_{ö}\xi_{ç-d}\xi_t\right]^N \qquad (6.85)$$

elde edilir. Sistemin termodinamik nicelikleri, daha önceki örneklere benzer biçimde, bu bağıntıdan bulunabilir.

b) CH_4 de H yerine D atomunu yerleştirmekle, termodinamik nicelikler kuşkusuz değişecektir. Bu değişikliklere neden olan etkenler arasında:

i) ξ çarpanındaki modları belirleyen ω_i frekanslarının değişmiş olması,

ii) Sistemin toplam kütlesinin değişmiş olması,

iii) Eylemsizlik momentinin değişmeş olması,

iv) Çekirdek spinin değişmesi, (i_D=1),

v) g simetri sayısının değişmiş olması,

sayılabilir.

4. A_2+B_2 ↔ 2AB Tepkimesi.

A_2 +B_2 ↔ 2AB biçimindeki bir kimyasal tepkime için K_d denge değişmezini bulunuz.

Bu tepkimeyi,

$2AB - A_2 - B_2 = 0$

biçiminde yazalım. (6.69) bağıntısına göre A_1=AB, A_2=A_2, A_3 = B_2 olarak tanımlanırsa, $\upsilon_1 = 2$, $\upsilon_2 = -1$ ve $\upsilon_3 = -1$ olacaktır. O halde, (6.73) bağıntısından,

$$K_d = n_1^2 n_2^{-1} n_3^{-1} = n_1^2 / n_2^1 n_3^1 \qquad (6.86)$$

bulunur. Burad, n_1, n_2, n_3 birim hacimdeki molekül sayılarını göstermektedir. Ayrıca (6.72) bağıntısından $\upsilon = 0$ olduğu için Kd nin üleşim fonksiyonları cinsinden değeri, (6.75) bağıntısından,

$$K_d = \xi_1^2 \xi_2^{-1} \xi_3^{-1} = \xi_1^2 / \xi_2^1 \xi_3^1 \qquad (6.87)$$

olacaktır.

Tepkimeye A tipinde N_A°, B tipinde de N_B° molekül ile başlandığında, N_{AB}° = 0 olacaktır. O halde, tepkimeye göre A tipinde x molekül ile B tipinde x molekül 2x tane AB molekülü oluşturmaktadır.Eğer sistemin hacmi V ise,

$$n_1 = 2x/V$$
$$n_2 = \left(N_A^\circ - x\right)/V$$
$$n_3 = \left(N_B^\circ - x\right)/V$$

olacaktır. O halde (6.86) ya göre,

$$K_d = 4x^2 / \left(N_A^\circ - x\right)\left(N_B^\circ - x\right) \qquad (6.88)$$

bulunur. Bu bağıntıdan, belli bir sıcaklıktaki K_d ile N_A°, N_B° başlangıç değerlerinin bilinmesi ile x bulunabilir.

5. Argon Gazında Termodinamik Nicelikler.

Sıcaklığı 300K ve basıncı 1 atmosfer olan Argon gazının molekül başına düşen termodinamik niceliklerini bulunuz.

Argon gazı tek atomlu ideal gaz olduğu için üleşim fonksiyonu yalnızca ötelenme serbestlik derecesinden kaynaklanır. Buna göre,

$$Z=\frac{1}{N!}\left[V\left(mkT/2\pi\hbar^2\right)^{3/2}\right]^N$$

dir. Bu bağıntı kullanılarak termodinamik nicelikler türetilebilir.

i) Kimyasal Potansiyel.

(6.51) bağıntısından,

$$\mu=kT\ln\left[\left(2\pi\hbar^2/mkT\right)^{3/2}\frac{N}{V}\right]$$

dir. Burada,

$$\ln\left\{\left(2\pi\hbar^2/mkT\right)^{3/2}\frac{N}{V}\right\}=A\left(T,P\right)$$

kısaltması yapılırsa,

$$\mu=kT\ A\left(T,P\right) \tag{6.89}$$

bulunur. Argon gazı için durum denkleminden, N/V = P/kT olduğu için,

$$A\left(T,P\right)=\ln\left\{\left(2\pi\hbar^2/mkT\right)^{3/2}\frac{P}{kT}\right\} \tag{6.90}$$

yazılır. Burada, m, Argon gazının kütlesidir. Argon gazının atom ağırlığı M = 39.94 dür. Buna göre: M = 39.94x1.67x10^{-27} = 6.67x10^{-26} kg, 1 atm. = 1.01325x10^5 J/m, kT = 1.38x10^{-23}x300 = 4.14x10^{-21} J ve $\hbar$ = 1.05x10^{-34} J.s. gibi sayısal değerler kullanılırsa,

$$A(T,P) \approx -13.83$$

bulunur. Böylece (6.89) bağıntısından,

$$\mu = -5.73x10^{-20}\,J$$

bulunur.

ii) Serbest Enerji.

$$F = -kTN\left\{\ln\left(mkT/2\pi\hbar^2\right)^{3/2}\frac{V}{N}+1\right\}$$

dır. (6.90) bağıntısı kullanılırsa,

$$F = kTN\left\{A(T,P)-1\right\}$$

elde edilir. Soruda molekül başına serbest enerji istendiği için,

$$F/N = kT\left\{A(T,P)-1\right\}$$

yazılır. Burada A(T,P) yerine yukarıdaki sayısal değeri yazılırsa,

$$F/N = -6.14x10^{-20}\,J/Molekül$$

bulunur.

iii) Ortalama Enerji.

$$\overline{E} = \frac{3}{2}NkT$$

dır. Ya da molekül başına ortalam enerji,

$$\overline{E}/N = \frac{3}{2}kT$$

$$= 6.21x10^{-21}\,J/Molekül$$

olacaktır. Buna bağlı olarak molekül başına değişmez hacim altındaki ısı sığası,

$$C_V/N = \frac{3}{2}k$$

$$= 2.07x10^{-23}\,J/K.molekül$$

olur.

iv) Entropi.

$$S = k\left\{\ln Z + \overline{E}/kT\right\}$$

idi. O halde,

$$S = k\left\{N\ln\left(mkT/2\pi\hbar^2\right)^{3/2}\frac{V}{N} + N + \frac{3N}{2}\right\}$$

dir. Burada, (6.90) bağıntısı kullanılırsa,

$$S = kN\left\{\frac{5}{2} - A(T,P)\right\}$$

bulunur. O halde, molekül başına entropi,

$$S/N = k\left\{\frac{5}{2} - A(T,P)\right\}$$

$$= 22.5x10^{-23}\ J/K.molekül$$

olacaktır.

v) Üleşim Fonksiyonu.

Argon gazının üleşim fonksiyonunun sayısal değerini de bulabiliriz. Bunun için yapılacak basit işlemlerden biri, F = -kTlnZ bağıntısını kullanarak,

$$InZ = -F/kT$$

ya da

$$Z = e^{-F/kT}$$

yazmaktır. Burada, F yerine (ii) de bulanan değer alınırsa,

$$Z = e^{-N\{A(T,P)-1\}}$$
$$= e^{14.83N}$$

bulunur.

Burada N sayısının tam olarak bilinmesi gerekir. Eğer N birim hacimdeki molekül sayısı ise, durum denkleminden,

$$N = \frac{P}{kT} = 2.45x10^{26}$$

bulunur. O halde,

$$Z = e^{36.33x10^{26}}$$

bulunur.

6. İdeal Gazlarda Cv ve Cp Arasındaki İlişki.

İdeal gazlarda değişmez hacim altındaki ısı sığası C_V ile değişmez basınç altındaki ısı sığası C_p arasında bir ilişki kurunuz.

Termodinamiğin birinci yasasına göre, belli bir süreç boyunca bir ideal gaz sistemi tarafından soğurulan dQ ısı miktarı,

$$dQ = d\bar{E} + PdV \tag{6.91}$$

ile verilir.

Süreç boyunca sistemin hacmi değişmez tutularak, elde edilen,

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{d\bar{E}}{dT}\right)_V$$

bağıntısı, değişmez hacim altındaki ısı sığasını verir ve N tane molekülden oluşan bir ideal gaz sisteminde $\bar{E} = (3/2)NkT = (3/2)\upsilon RT$ olduğu için,

$$C_V = \frac{3}{2}R\upsilon$$

dür. O halde, bir ideal gaz sisteminde ortalama enerjideki değişme,

$$d\bar{E} = C_V dT$$

olacaktır. Öte yandan $PV = \upsilon RT$ durum denkleminden,

$$PdV = \upsilon RdT$$

yazılır. Bu son iki bağıntıyı (6.91) de kullanırsak,

$$dQ = C_V dT + \upsilon RdT$$

bulunur. Bu bağıntıdan,

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p$$
$$= C_V + \upsilon R$$

biçiminde yazılan C_p niceliğine ideal gazlarda değişmez basınç altında ısı sığası denir. O halde, C_p ve C_V arasındaki ilişki,

$$C_p - C_V = \upsilon R \tag{6.92}$$

olacaktır.

İdeal gazlarda deneysel olarak ölçülen nicelik ısı sığalarının (ya da öz ısı adı verilen mol başına düşen ısı sığalarının) oranıdır. Yani,

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1 + \frac{\upsilon R}{C_V} \tag{6.93}$$

dır. Cv için yukarıda bulunan değer yerine konursa ideal gazlar da γ=5/3 gibi değişmez bir sayı bulunur.

7. İdeal Gazlarda Değişmez Entropi Altında Genişleme.

İdeal gazlarda değişmez entropi altında hacim değişimini ifade ediniz.

Makroskopik bir sistemde, entropinin değişmez kaldığı bir süreç eş entropili bir süreçtir. Öte yandan, ısı alış verişi olmadan gerçekleşen bir süreç eş sıcaklıklı ya da adyabatik bir süreç olarak tanımlanır. Buna göre, adyabatik tersinir bir süreç eş entropili bir süreçtir. Böylece süreç boyunca ısı soğrulmadığı için termodinamiğin birinci yasasından

$$C_V dT + PdV = 0 \tag{6.94}$$

bulunur. Ayrıca durum denkleminden,

$$PdV + VdP = \upsilon RdT$$

yazılır. Buradan dT değeri çekilir ve (6.94) de kullanılırsa,

$$(C_V + \upsilon R)PdV + VC_V dP = 0$$

bulunur. Ya da bu bağıntıdan,

$$\left(1 + \frac{\upsilon}{C_V}\right)\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

eşitliği bulunur. Burada, Örnek Çözüm 6 da tanımlanan γ niceliği kullanılırsa,

$$\gamma\frac{dV}{V}+\frac{dP}{P}=0$$

elde edilir .Bu eşitliği sağlayan V ve P arasındaki ilişki ise,

$$PV^{\gamma} = \text{Değişmez} \tag{6.95}$$

dir. Demek ki ideal gazlarda, entropinin değişmez süreç içindeki genişlemesi eş sıcaklıktaki genişlemesinden daha hızlıdır. Gerçekte durum denklemine eş sıcaklık süreci uygulanırsa,

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

Bulunur. Oysa (6.95) bağıntısından,

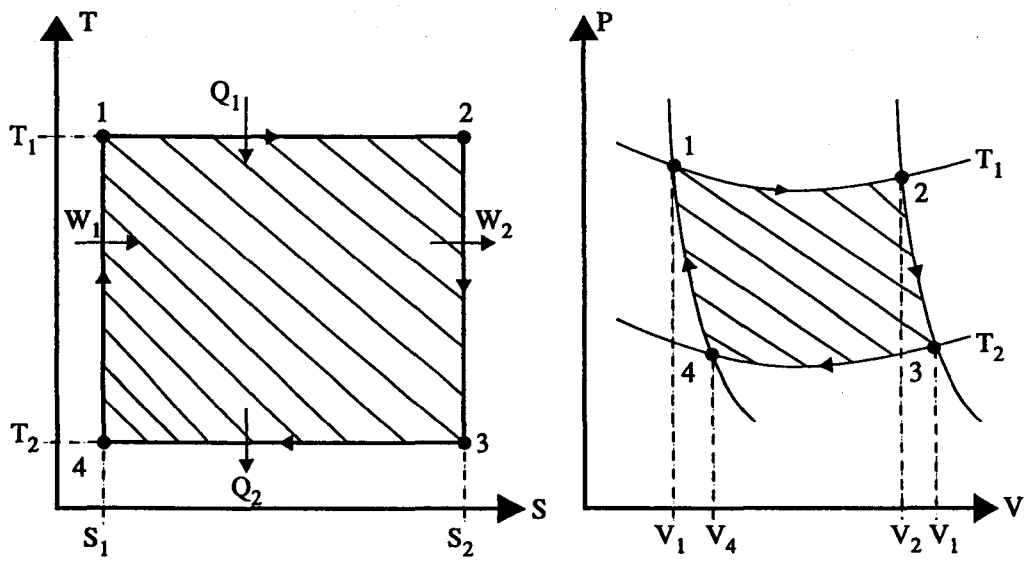
$$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma} \tag{6.96}$$

elde edilir ki bu da yukarıda söylediğimiz ilişkiyi doğrular.

8. Carnot Çevrimi.

Bir ideala gaz sistemine arka arkaya, eş sıcaklıklı-adyabatik olarak dört tersinir süreç uygulanıyor. Carnot çevremi adı verilen bu olayı inceleyinz

Bir sistemde sözüedilen dört ayrı tersinir süreç Şekil 6.2 de görüldüğü gib ya (T-S) ya da (P-V) diyagramı ile gösterilebilir.



Şekil 6.2. Carnot Çevrimi.

Yukarıda anılan dört süreç şunlardır.

(12) süreci, sisteme eş sıcaeklıkta Q_1 ısısı aktarılan tersinir süreç.

(34) süreci, eş sıcaklıkta sistemden Q_2 ısısı alınan süreç.

(23) süreci, sistem tarafından iş yapılan eş entropili ya da adyabatik tersinir süreç.

(41) süreci, sistem üzerine iş yapılan eş entropili ya da adyabatik tersinir süreç.

(T-S) diyagramına göre (12) adımında sistem tarafından soğurulan ısı, termodinamiğin ikinci yasası gereği,

$$Q_1 = T_1 \Delta S$$

olacaktır. Aynı biçimde (34) adımında sistem tarafından salınan ısı,

$$Q_2 = T_2 \Delta S$$

dir. O halde dört adımlı bu çevrim kapalı bir çevrim olduğu için çevrim sonunda ortaya çıkan iş (T-S) diyagramındaki taralı alan kadardır.

$$W_{net} = (T_1 - T_2)\Delta S$$

Demek ki, sisteme Q_1 kadar ısı aktarılmakla ondan Wnet kadarlık bir iş alınmış oldu. Bu olgu bir makine demektir ve tanım olarak, bir makinadan alınan işin ona verilen ısıya oranı onun verimini belirler. Buna göre,

$$\eta = \frac{W_{net}}{Q_1}$$

$$= \frac{(T_1 - T_2)\Delta S}{T_1 \Delta S}$$

ya da

$$\eta = 1 - T_2 / T_1 \qquad (6.97)$$

bulunur. Görülüyor ki, Carnot çevriminde verim birden küçüktür. Verimin büyük olması için T_2 / T_1 oranının oldukça küçük olması gerekir.

Carnot çevrimi, (P-V) diyagramına göre de incelenebilir. Bu durumda gaz sistemi hareketli bir pistonu olan silindirik bir kap içine yerleştirilmiştir. Kap, anılan süreçlere uygun olarak ya yalıtkan bir tabana oturtulur ya da bir ısı deposuna

birleştirilir. Bu durumda yukarıdaki süreçler şunlardır:

(12) süreci, eş sıcaklıkta gazan genişlemesi sürecidir. Yani sistem bir T_1 sıcaklığında iken tabanı bir ısı deposu ile birleştirilir ve sistem bir Q_1 ısısını soğurur. Sıcaklığın değişmez kalması için bu genişleme işlemi yarıdurgun bir süreç boyunca yapılmalıdır. Bu süreçte piston üzerine bir iş yapılır.

(23) süreci, sistem yalıtkan bir tabana oturtulur. O halde süreç, adyabatik ya da eş entropilidir. Diyagrama göre hacim genişlemeye devam eder. Yani sistem piston üzerine bir iş yapar. Böyle bir sürecin gerçekleşmesi sonunda sistemin sıcaklığı T_2 değerine düşer.

(34) süreci, eş sıcaklıkta gazın sıkışmas sürecidir. Sistem yeniden sıcaklığı T_2 olan bir ısı deposu ile birleştirilir. Yarıdurgun bir süreç boyunca piston gazı sıkıştırır ve sistemden Q_2 ısısı alınır.

(41) süreci, sistemin adyabatik, ya da eş entropide sıkıştırılması sürecidir. Bunun için sistem yeniden yalıtkan bir tabana oturtulur. Piston tarafından sıkıştırılan gaz yeniden başlangıçtaki (1) konumuna getirilir.

(12) sürecinde gaz sisteminin entropisindeki değişim,

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1}$$

olacaktır. O halde, sistem tarafından soğurulan ısı,

$$Q_1 = T_1 \Delta S \tag{6.98}$$

dir. Sistemin hacim genişlediği için bu süreç boyunca yapılan iş,

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \upsilon RT_1 \frac{dV}{V} = \upsilon RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{6.99}$$

olacaktır. Eş sıcaklıklı bir süreç olduğu için $\Delta T = 0$, $\Delta E = 0$ olduğundan termodinamiğin birinci yasasına göre,

$$Q_1 = W_{12}$$

dir.

(23) sürecinde ısı alış-verişi olmadığı ve gaz genişlediği için yapılan iş (6.95) bağıntısına göre,

$$W_{23} = \int PdV = A \int_{V_2}^{V_3} V^{-\gamma} dV$$

bağıntısından bulunacaktır. Burada, A niceliği (6.95) deki değişmez nicelik olup $P_oV_o^\gamma$ olarak algılanabilir. Buna göre,

$$W_{23} = \frac{P_oV_o^\gamma}{1-\gamma}\left\{V_3^{1-\gamma} - V_2^{1-\gamma}\right\} = \frac{P_3V_3 - P_2V_2}{1-\gamma} \tag{6.100}$$

bulunur.

(34) sürecinde, sistem T_2 sıcaklığında bir ısı deposu ile birelştirildiği ve yarı durgun bir süreç boyunca sıkıştırıldığı için piston tarafından bir iş yapılacaktır. O halde,

$$W_{34} = -\int_{V_3}^{V_4} PdV = -\upsilon RT_2 \ln\frac{V_4}{V_3} \tag{6.101}$$

kadarlık iş yapılır. Yine $\Delta T = 0$, $\Delta E = 0$ olduğu için sistemin saldığı ısı piston tarafından yapılan işe eşittir, yani,

$$W_{34} = Q_2 = \upsilon RT_2 \ln\frac{V_3}{V_4} \tag{6.102}$$

dir.

(41) sürecinde, ısı alış-verişi olmadığı için, piston tarafından yapılan iş

$$W_{41} = -\int PdV = -A\int_{V_4}^{V_1} V^{-\gamma}dV = \frac{P_1V_1 - P_4V_4}{1-\gamma} \tag{6.103}$$

dır.

O hade, bir çevrim boyunca ortaya çıkan net iş,

$$W_{net} = (W_{12} + W_{23}) - (W_{34} + W_{41}) \tag{6.104}$$

olacaktır. Yani gaz tarafından, genişleme sırasında, piston üzerine yapılan iş ile, sıkışma sırasında piston tarafından yapılan iş arasındaki fark net işi verecektir. Bu ise süreç boyunca sistem tarafından soğurulan net ısıya eşittir, yani

$$W_{net} = Q_1 + Q_2 \tag{6.105}$$

dir. O halde,

$$\eta = \frac{W_{net}}{Q_1} = 1 - Q_2/Q_1 \tag{6.106}$$

verim olacaktır. (6.97) ile (6.106) karşılaştırıldığı zaman Carnot çevriminde,

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \tag{6.107}$$

olduğu görülür.

9. Hidrojen Molekülü.

Hidrojen molekülünde çekirdek dönme üleşim fonksiyonunu ifade ediniz.

Bir hidrojen molekülü (H_2) iki protondan, yani özdeş iki fermiyondan oluşmaktadır. Ayrıca protonda çekirdek spin kuantum sayısı $i_ç = 1/2$ dir. O halde, (6.40) ve (6.41) bağıntıları kullanılarak çekirdek dönme üleşim fonksiyonu bulunabilir. **Orto hidrojen** molekül durumu için (6.40) bağıntısından,

$$\begin{aligned} \xi(\text{orto}) &= (1/2+1)(2(1/2)+1)\xi_d^{tek} \\ &= 3\xi_d^{tek} \end{aligned} \tag{6.108}$$

bulunur. Ayrıca **para hidrojen** molekül durum için (6.41) bağıntısından da,

$$\begin{aligned} \xi(\text{para}) &= 1/2(2(1/2)+1)\xi_d^{çift} \\ &= \xi_d^{çift} \end{aligned} \tag{6.109}$$

elde edilir. O halde, hidrojen molekülünde çekirdek-dönme üleşim fonksiyonu,

$$\xi_{ç-d} = 3\xi_d^{tek} + \xi_d^{çift} \qquad (6.110)$$

bağıntısından kolayca bulunabilir. Burada ξ_d^{tek} ve $\xi_d^{çift}$ nicelikleri (6.37) ve (6.36) bağıntılarıyla tanımlanmıştır. Yüksek sıcaklıklarda $\xi_d^{çift} = \xi_d^{tek} = \xi_{dk}$ olduğu için üleşim fonksiyonuna orto hidrojen moleküllerinin katkısı para hidrojen moleküllerininkinden daha büyüktür. Öte yandan düşük sıcaklıklarda hidrojen molekülü çoğunlukla para hidrojen durumunda olacaktır.

10. HD Molekülü

HD molekülünde değişmez hacim altında, dönme serbestlik derecesinin neden olduğu ısı sığasını türetiniz.

HD molekülü farklı iki atomun oluşturduğu iki atomlu bir moleküle örnektir ve dönme üleşim fonksiyonu, (6.15) bağıntısından bulunabilir. O bağıntıda dönme sıcaklığı adı verilen $\theta_d = \bar{h}^2/$ 2Ik kısaltması yapılırsa,

$$\xi_d = \frac{T}{\theta_d}\left[1+\frac{1}{3}(\theta_d/T)+\frac{1}{15}(\theta_d/T)^2+\frac{4}{315}(\theta_d/T)^3\right] \qquad (6.111)$$

bağıntısına ulaşılır. Öte yandan, bir tek molekül için değişmez hacim altındaki ısı sığası,

$$C_{vd} = k\frac{\partial}{\partial T}\left\{T^2\frac{\partial \ln \xi_d}{\partial T}\right\}$$

dir. Şimdi, bu bağıntıyı oluşturalım.

$$\ln\xi_d = \ln(T/\theta_d)+\ln\left[1+\frac{1}{3}(\theta_d/T)+\frac{1}{15}(\theta_d/T)^2+\frac{4}{315}(\theta_d/T)^3\right]$$

yazılır. Burada, EK 2.5 de verildiği gibi,

$$\ln(1+x) = x-\frac{x^2}{2}+\frac{x^3}{3}-\cdots$$

ifadesi kullanılır ve gerekli matematiksel işlemler yapılırsa,

$$\ln\xi_d = \ln(T/\theta_d)+\frac{1}{3}(\theta_d/T)+\frac{1}{90}(\theta_d/T)^2+\frac{8}{2835}(\theta_d/T)^3+\cdots$$

bulunur. Buradan da,

$$\frac{\partial \ln \xi_d}{\partial T} = \frac{1}{T}\left[1 - \frac{1}{3}(\theta_d/T) - \frac{1}{45}(\theta_d/T)^2 - \frac{8}{945}(\theta_d/T)^3 + \cdots\right]$$

elde edilir. O halde,

$$C_{vd} = k\frac{\partial}{\partial T}\left[T - \frac{\theta_d}{3} - \frac{1}{45}\frac{\theta_d^2}{T} - \frac{8}{945}\frac{\theta_d^3}{T^2} + \cdots\right]$$

$$= k\left[1 + \frac{1}{45}(\theta_d/T)^2 + \frac{16}{945}(\theta_d/T)^3 + \cdots\right] \qquad (6.112)$$

elde edilir. Bağıntının yüksek sıcaklıklarda k ye yaklaşacağı kolayca görülmektedir.

11. Evrensel Çekim Altında İdeal Gaz.

Tek atomlu N tane molekülden oluşan bir gaz sisteminde, evrensel çekim kuvvetinin termodinamik niceliklere etkisini inceleyiniz.

Bu soruya örnek olarak yer küresi üzerinde oldukça yüksek bir hava katmanı verilebilir. Ancak bu hava katmanının yüksek sıcaklıkta olduğunu ve tek atomlu moleküllerden oluştuğunu varsayacağız.

Böyle bir istemde bir tek molekülün toplam enerjisi

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}\left(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2\right) + mgz$$

ile verilir. Burada z, hava katmanının yüksekliğidir.

O halde, bir tek molekülün klasik üleşim fonksiyonu,

$$\xi = \frac{1}{h^3}\int \ldots \int e^{-\left(P_x^2+P_y^2+P_z^2\right)/2mkT} e^{-mgz/kT} dxdydzdP_x dP_y dP_z$$

bağıntısı ile verilir. Bu bağıntıyı,

$$\xi = \frac{1}{h^3}\iint dxdy \int e^{-mgz/kT}dz \iiint e^{-\left(P_x^2+P_y^2+P_z^2\right)/2mkT} dP_x dP_y dP_z$$

biçiminde yazalım. Burada, her integral birbirinden bağımsız olarak alınır:

$$\iint dxdy = A$$

$$\int_o^\infty e^{-mgz/kT}dz = kT/mg$$

$$\frac{1}{h^3}\iiint e^{-\left(P_x^2+P_y^2+P_z^2\right)/2mkT} dP_x dP_y dP_z = (2\pi mkT/h^2)^{3/2}$$

O halde,

$$\xi = \frac{AkT}{mg}(mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2} \qquad (6.113)$$

bulunur. Böylece sistemin toplam üleşim fonksiyonu,

$$Z = \frac{1}{N!}\xi^N \qquad (6.114)$$

dir. Şimdi, termodinamik nicelikleri bulalım.

i) Serbest Enerji.

$$F = -kT\ln Z$$

$$= -kT\ln\frac{1}{N!}\left\{\frac{AkT}{mg}(mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2}\right\}$$

$$= -kTN\left\{1+\ln\frac{AkT}{mgN}(mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2}\right\}$$

dir.

ii) Kimyasal Potansiyel

Sistemdeki toplam parçacık sayısı,

$$N=\sum_i \bar{n}_i = e^{\mu/kT}\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

ile verilir. Burada son, toplama bir tek molekülün üleşim fonksiyonudur ve (6.113) ile verilir. O halde, bu bağıntı μ ye göre düzenlenirse,

$$\mu = kT\ln(N/\xi)$$
$$= -kT\ln\left\{(mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2}\frac{AkT}{mgN}\right\}$$

elde edilir.

iii) Ortalama Enerji

$$\bar{E} = kT^2\frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$
$$= kT^2\frac{\partial}{\partial T}\left\{N + N\ln T + \frac{3N}{2}\ln T + N\ln(mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2}\frac{AkT}{mgN}\right\}$$
$$= \frac{5}{2}NkT$$

bulunur. O halde, evrensel çekim kuvvetinin gaz sisteminin ortalama enerjisine getirdiği katkı NkT kadardır.

iv) Entropi.

$$S = k\left\{\ln Z + \bar{E}/kT\right\}$$
$$= kN\left\{1 + \ln(mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2}\frac{AkT}{mgN} + \frac{5}{2}\right\}$$
$$= kN\left\{\frac{7}{2} + \ln(mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2}\frac{AkT}{mgN}\right\}$$

v) Isı Sığası.

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$$

bağıntısından kolayca bulunur:

$C_V = 5kN / 2$

12 He Atomu

He atomunun $^1S_0$ taban enerji düzeyi ile $^3S_1$ uyarılmış enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı $\Delta\varepsilon \cong 1.6x10^5\ cm^{-1}$ dir. 6000K sıcaklığında uyarılmış enerji düzeyinde bulunan He atomu sayısı için ne söylenebilir?

Burada taban enerji düzeyinin enerji değerini $\varepsilon_t=0$ alacağız. buna göre uyarılmış enerji düzeyi $\varepsilon_u = 1.6x10^5\ cm^{-1}$ olacaktır.

T sıcaklığında ısıl denge durumunda olan sistemde bir atomu bir ε_r enerji durumunda bulma olasılığı,

$$P_r = \frac{1}{\xi(T)} g_r e^{-\varepsilon_r / kT}$$

ile verilir. Burada g_r, r. enerji düzeyindeki çakışma sayısı $\xi(T)$ de iç hareketlere karşı gelen üleşim fonksiyonudur ve

$$\xi(T) = \sum_{r=t}^{u} g_r e^{-\varepsilon_r / kT}$$

dir. O halde,

$$\xi(T) = 1 + 3e^{-\varepsilon_u / kT}$$

olacaktır. Böylece,

$$P(^3S_1) = \frac{3e^{-\varepsilon_u / kT}}{1 + e^{-\varepsilon_u / kT}} \qquad (6.115)$$

dir. Burada,

$$\frac{\varepsilon_u}{kT} = \frac{1.6x10^5 x1.98x10^{-23}}{1.38x10^{-23} x6x10^3} = 38.3$$

gibi bir değer aldığı için (6.115) bağıntısının paydasındaki üstel terim çok küçüktür. Bu nedenle,

$$P(^3S_1) \cong 3\, e^{-38.3}$$

yazılabilir. Bu ise son derece küçük bir sayıdır. Böylece yukarıdaki koşullarda He atomunun sıcaklığı 6000K gibi çok yüksek olsa bile uyarılmış enerji düzeyinde bulunma olasılığı son derece küçüktür.

6.9. Bölüm Sonu Sorular

1. Kanonik dağılım gösteren bir ideal gaz sisteminde,

a) $\overline{(E-\bar{E})^2}/\bar{E}^2 = 2/3N$

b) $\overline{(E-\bar{E})^3}/\bar{E}^3 = 2/3N^2$

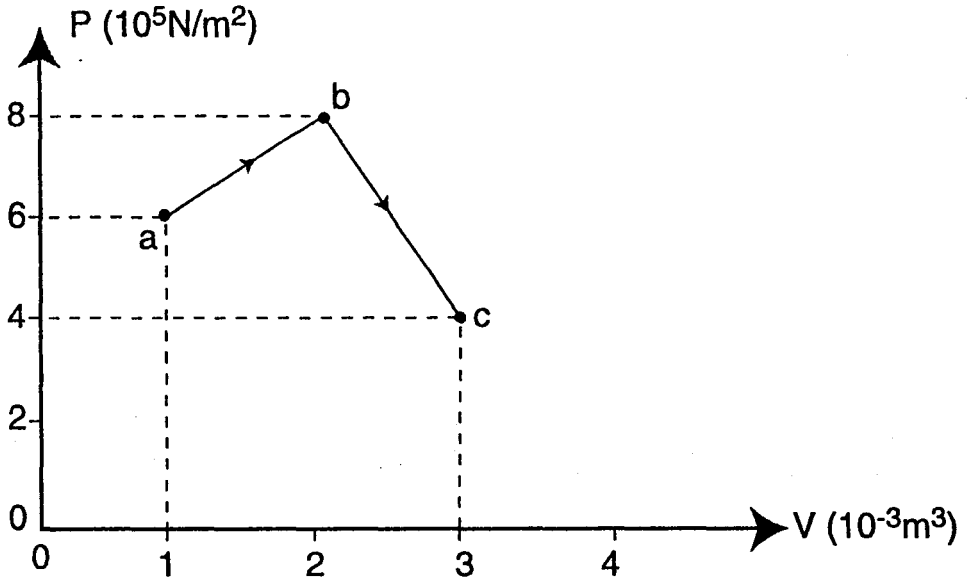
olduğunu gösteriniz. Burada N, toplam parçacık sayısıdır.

2. Yalıtık kap içinde bulunan ideal gaz sisteminin sıcaklığı 400 K ve basıncı 1 atmosfer iken, yavaş yavaş sıkıştırılarak hacmi ilk hacminin 1/3 değerine getiriliyor. Gazın: **a)** son basıncı, **b)** son sıcaklığı nedir?

3. Hacmi V, sıcaklığı T olan bir ideal gaz sisteminin basıncındaki dağılganlığı ifade ediniz.

4. Argon, oksijen ve etilen de deneysel olarak ölçülen $\gamma = C_p/C_V$ değeri, sırasıyla, 5/3, 7/5 ve 5/4 dür. Bu örneklerin serbestlik derecelerini belirleyiniz.

5. Enerjisi 5RT/2 olan tek atomlu ideal bir gaz sisteminde basıncın hacme göre değişimi Şekil 6.3 de görüldüğü gibidir.



Şekil 6.3. Enerjisi 5RT/2 olan bir ideal gaz sisteminde P-V diyagramı.

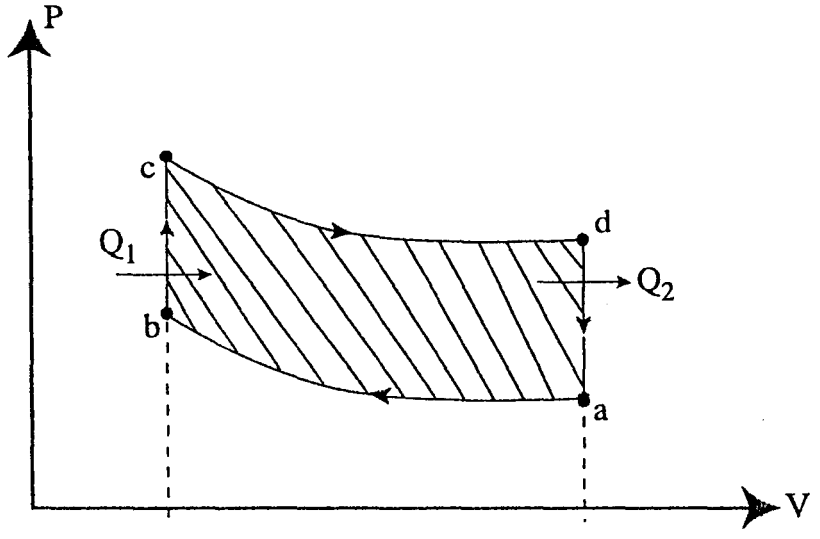
a) Değişmez hacim altındaki ısı sığası nedir?

b) Şekle göre süreç boyuncu yapılan iş nedir?

c) Soğurulan ısı nedir?

d) Entropi değişimi nedir?

6. Bir benzin moturunda, benzin ve hava karışımından oluşan sistemin (P-V) değişimi Şekil 6.4 de görülmektedir. Çevrimdeki adımları açıklayınız ve verimini bulunuz.



Şekil 6.4. Benzin moturunda P-V diyagramı.

7. Tek atomlu ideal gaz sisteminde,

$$Z_B = e^{\lambda\xi}$$

olduğunu gösteriniz. Burada; $\lambda_i = e^{\beta\mu_i}$ ve ξ, sırasıyla, i. molekülün kimyasal potansiyeli ve üleşim fonksiyonudur.

8. Örnek Çözüm 5 deki incelemeye benzer biçimde Neon gazının termodinamik niceliklerini inceleyiniz. Neonun atom ağırlığı M = 20.18 dir.

9. HD molekülünde dönme serbestlik derecesinin entropiye getirdiği katkıyı ifade ediniz.

10. Hidrojen molekülünde para-orto dönüşüm hızı çok yavaş olduğu zaman para-hidrojen ile oto-hidrojen ayrı ayrı gazlar olarak ele alınabilir. Buna göre düşük sıcaklıklarda ki ısı sığasını bulunuz.

11. Örnek Çözüm 9 daki işlemlere benzer işlemler yaparak D_2 molekülünün çekirdek-dönme üleşim fonksiyonu için bir ifade türetiniz. D atomunun çekirdek kuantum sayısı $i_ç = 1$ dir.

12. V hacimli bir makroskopik sistemin üleşim fonksiyonu, α değişmez bir sayı olmak üzere,

$$Z = e^{\alpha T^2 V}$$

bağıntısı ile veriliyor. Sistemin termodinamik niceliklerini bulunuz.

13. İki atomlu bir ideal gaz sisteminde $T = \hbar\omega / k$ durumunda, titreşim serbestlik derecesinin toplam ısı sığasına getirdiği katkıyı bulunuz.

14. Bir idal gaz karışımı H_1 tane bir tür iki atomlu molekül ve N_2 tan de başka tür iki atomlu molekülden oluşmaktadır. Karışımın üleşim fonksiyonunun,

$$Z = \xi_1^{N_1} \xi_2^{N_2} / N_1! N_2!$$

olduğunu gösteriniz. Burada ξ_1 ve ξ_2 sırasıyla birinci ve ikinci türdeki iki atomlu bir tek molekülün üleşim fonksiyonudur.

15. İki atomlu ideal gaz sisteminde geçerli olan kimyasal potansiyel için bir ifade bulunuz.

16. Uzaysal olarak birbirinden ayrık N tane sistemin oluşturduğu bir makroskopik sistemde enerji düzeyleri 0, ε, 2ε ve 3ε enerji değerine sahiptir. Enerji düzeylerindeki çakışma sayısı sırasıyla 1, 2, 3 ve 4 dür. Bu sistem, sıcaklığı $T=\varepsilon/k$ olan bir ısı deposu ile ısıl denge durumunda olduğuna göre,

a) üleşim fonksiyonunu,
b) ortalama enerjiyi,
c) entropiyi,

bulunuz.

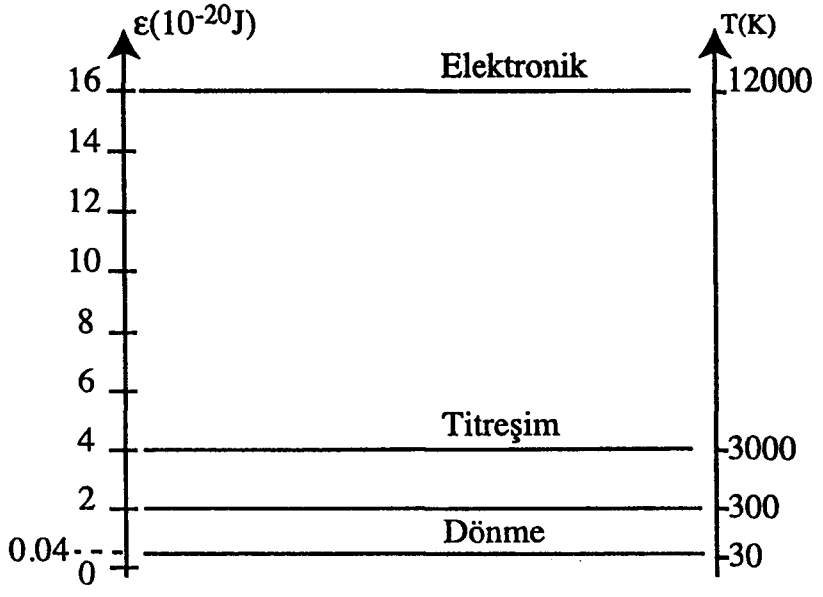
17. İki atomlu bir molekül bozunarak aynı tip iki atom oluşuyor. Denge değişmezi K_d yi ifade ediniz.

18. Dönme üleşim fonksiyonunun klasik değere yaklaştığı bir sıcaklıkta,

$$D_2 + H_2 \rightleftarrows 2HD$$

kimyasal tepkimesindeki denge değişmez K_d yi oluşturunuz.

19. Dönme, titreşim, elektronik serbestlik derecelerine karşı gelen enerji değerleri Şekil 6.5 de verilen iki atomlu ideal gazın toplam ısı sığasını, şekilde belirtilen sıcaklıklara göre inceleyiniz.



Şekil 6.5. 19. Soru için

VII. FERMİYON SİSTEMLERİNİN İSTATİSTİKSEL ÖZELLİKLERİ

7.1. Amaç

Bu Bölüm de Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu olarak tanımladığımız ve bundan böyle Fermi fonksiyonu olarak anacağımız,

$$f(\varepsilon)=\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1} \tag{7.1}$$

fonksiyonunun uygulanabildiği fermiyon sistemlerinin enerji, entropi ve ısı sığası gibi temel özelliklerini inceleyeceğiz.

Fermi fonksiyonunun uygulanabileceği en uygun sistemlerden biri, **serbest elektron** ya da **Fermi gazı** adı verilen metallerdeki iletim elektronlarının oluşturduğu sistemdir. Serbest elektron gazında, iletim elektronları ile geri kalan iyonlar arasındaki etkileşmeler gözardı edilmiştir. Bu nedenle iletim elektronları, bulunduğu ortam içinde serbestçe hareket edebilmektedirler. Böylece, toplam enerji yalnızca kinetik enerji türündedir ve potansiyel enerji gözardı edilmiştir.

İşte metallerdeki iletim elektronlarının oluşturduğu bir sisteme bir elektron gazı gözü ile bakılmasının nedeni budur. Ancak, bu Bölüm ün konusunu oluşturan Fermi gazı, altıncı Bölüm'de incelenen ideal gazlardan farklı bir davranış içindedir.

Bu farklı davranış, (7.1) bağıntısı ile verilen dağılım fonksiyonunun sıcaklığa bağlılığı incelenerek anlaşılabilir. Örneğin yüksek sıcaklıklarda, yani $\mu << kT$ durumunda, $e^{(\varepsilon-\mu)kT} >> 1$ olacağı için (7.1) bağıntısı klasik dağılım fonksiyonuna ulaşmış olacaktır. Bu durumda Fermi gazı, **çakışık olmayan Fermi gazı** olarak adlandırılır ve ideal gaz sistemine özdeştir.

Öte yandan, sıcaklığın çok düşük, yani μ kimyasal potansiyelinin $\mu >> kT$ olacak biçimde bir değer alması durumunda, (7.1) bağıntısının sıcaklığa bağlılığı, klasik dağılım fonksiyonunkinden farklıdır. Tanım olarak, $\mu >> kT$, T= 0K koşuluna uyar. kimyasal potansiyeli, **Fermi enerjisi** adını alır ve μ_o, ya da ε_F simgesi ile gösterilir.

Şimdi bu tanımı gözönünde tutarak (7.1) bağıntısını inceleyelim. T = 0K olsun. Bu durumda, $\varepsilon_F >> kT$ ve $\varepsilon << \varepsilon_F$ ise,

$$e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)kT} \cong e^{-\infty}$$

olacağı için fermi fonksiyonu,

$$f(\varepsilon)=1$$

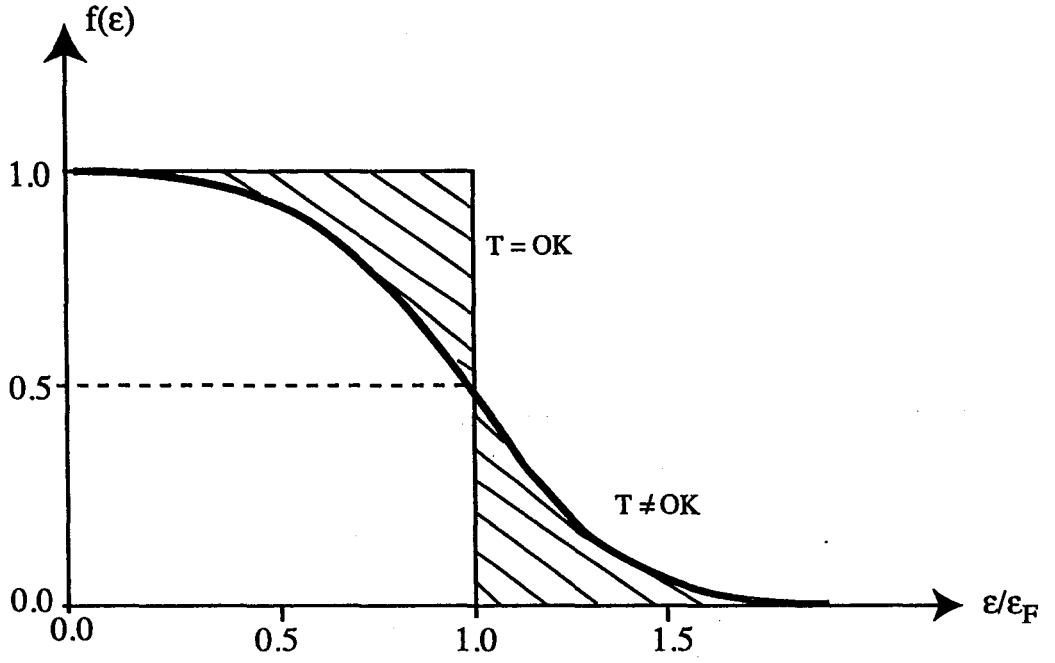
olur. Öte yandan, yine T= 0K, $\varepsilon_f >> kT$ ve $\varepsilon >> \varepsilon_f$ ise,

$$e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)kT} \cong e^{\infty}$$

olacağı için fermi fonksiyonu,

$$f(\varepsilon) = 0$$

değerini alır. Buna göre, f(ε) Fermi fonksiyonunun, T= 0K da ε na göre değişimi, Şekil 7.1 deki gibi olur. Şekilden görüldüğü gibi, $\varepsilon/\varepsilon_F<1.0$ değerleri için f(ε)=1 ve $\varepsilon/\varepsilon_F>1.0$ değerleri için de f(ε)=0 dır.



Şekil 7.1. Fermi fonksiyonunun ε na göre değişimi.

Şimdi de T≠0K durumunda, yukarıdaki koşullara benzer koşullar yazılarak Fermi fonksiyonu incelenebilir. Bu durumda, $\varepsilon_F >> kT$, $\varepsilon << \varepsilon_F$ ise

$$e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/kT} << 1$$

olacağı için Fermi fonksiyonu

$$f(\varepsilon) = 1$$

olur. Öte yandan, $\varepsilon_F >> kT$, $\varepsilon >> \varepsilon_F$ ise,

$$e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/kT} >> 1$$

olacağı için Fermi fonksiyonu

$$f(\varepsilon) = 0$$

olur. Son olarak, $\varepsilon_F >> kT$, $\varepsilon = \varepsilon_F$ ise,

$$e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/kT} = 1$$

olacağı için, Fermi fonksiyonu

$$f(\varepsilon) = 1/2$$

değerini alır.

Bu incelemeye göre, Fermi fonksiyonunun T≠ 0K durumundaki değişimi, Şekil 7.1 de ayrıca çizilmiştir.

Şekilden görüldüğü gibi, T= 0K durumunda, enerjileri Fermi enerjisinden küçük olan enerji durumlarının herbirinde bir fermiyon vardır. Yani, bu enerji durumları doludur. Ancak enerjileri, Fermi enerjisinden büyük olan enerji durumları boştur. Öte yandan, herhangi bir sıcaklıkta $\varepsilon = \varepsilon_F$ olduğu sürece enerji durumu **yarıdoludur**. Buna göre, düşük enerjili kuantum durumları **dolu** ve yüksek enerjili kuantum durumları **boştur**. Şekliden görüldüğü gibi, sistem T= 0K dan ısıtılmaya başlandığı zaman $\varepsilon/\varepsilon_F < 1$ bölgesinde bulunan elektronlar $\varepsilon/\varepsilon_F > 1$ bölgesine doğru taşınırlar.

Sonuç olarak, bu Bölüm de, (7.1) bağıntısı ile verilen dağılım fonksiyonunun,

$$kT<<\varepsilon_F \tag{7.2}$$

koşulu altında uyguladığı Fermi gazının bazı fiziksel özelliklerini inceleyeceğiz. Tanım olarak (7.2) koşuluna uyan Fermi gazına **Çakışık Fermi Gazı** denir. O halde, bu Bölüm'de çakışık Fermi gazı incelenecektir diyebiliriz.

7.2. Tek Boyutlu Fermi Gazının Taban Enerjisi

Fermi gazında taban enerji durumunu incelemek için önce basit bir model seçelim. Diyelim ki, kütlesi m olan bir elektron, x doğrusu boyunca uzanmış ve uzunluğu L olan bir doğru üzerinde hareket ediyor. Bu durum kuantum mekaniğinde tek boyutlu potansiyel kuyusundaki bir parçacığın hareketine karşı gelmektedir.

Enerjisi yalnızca kinetik enerji türünde olan elektronun hareketi,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi_n(x)=\varepsilon_n\,\psi_n(x) \tag{7.3}$$

Schrödinger denklemi ile belirlenir. Burada, elektronun $\psi_n(x)$ dalga fonksiyonu,

$$\psi_n(0) = 0$$

$$\psi_n(L) = 0$$

gibi sınır koşullarına uyar. Buna göre, n tam sayı ve A da değişmez bir nicelik olmak üzere (7.3) bağıntısını sağlayan dalga fonksiyonu,

$$\psi_n(x)=A\sin\frac{\pi n}{L}x \tag{7.4}$$

olacaktır. O halde, (7.4) dalga fonksiyonu (7.3) bağıntısında kullanılırsa,

$$\varepsilon_n=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}n^2 \tag{7.5}$$

enerji değeri bulunur. Burada n sayısı, elektronun bir boyutlu hareketine karşı gelen kuantum sayısıdır ve 1, 2, 3, ... gibi değerler alır.

Şimdi, L uzunluğundaki bu kuyuya, N tane elektronu yerleştirmeye çalışalım. Pauli dışarlama ilkesine göre, her enerji durumunda bir tek elektron bulunabilir. Fermi gazını oluşturan elektronlardan herbirinin n kuantum sayısına ek olarak m_s ile gösterilen spin magnetik kuantum sayısının iki değeri karşı gelir. Başka bir değişle, elektron spininin yönelmesine bağlı olarak $m_s = \pm 1/2$ dir. Buna göre n kuantum sayısının her değerine karşı gelen enerji düzeyine ancak ve ancak iki elektron yerleştirilebilir. Örneğin, 12 tane elektronu, L uzunluğundaki kuyuya yerleştirdiğimizde, n kuantum sayısı 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 olan enerji düzeylerinin tümü dolacak ve n>6 olanlar da boş kalacaktır. Burada elektronları, en düşük enerji değerine sahip olan enerji düzeylerinden başlayarak yerleştirdiğimize dikkat edelim.

Buna göre, n_F en son doldurulmuş olan enerji düzeyini belirleyen kuantum sayısı ise, N tane elektronu L uzunluğundaki kuyu içine yerleştirmeyi kontrol eden koşul,

$$2n_F = N \tag{7.6}$$

olacaktır. Burada 2 sayısı, her enerji düzeyine magnetik kuantum sayıları farklı olan iki elektronun yerleştirildiğini göstermektedir. Böylece, n_F kuantum sayılı enerji düzeyine karşı gelen Fermi enerjisi, (7.5) bağıntısında $n=n_F$ alınarak,

$$\varepsilon_F = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} n_F^2 = \frac{\pi^2\hbar^2}{8mL^2} N^2 \tag{7.7}$$

bulunur.

O halde, N tane elektronun oluşturduğu bu Fermi gazının sahip olabileceği en düşük enerji değeri,

$$E_o = 2\sum_n \varepsilon_n$$

olacaktır. Burada, ε_n yerine (7.5) bağıntısı kullanılırsa,

$$E_o = \frac{\pi^2\hbar^2}{mL^2} \sum_n n^2$$

yazılır. Burada,

$$\sum_n n^2 = \frac{1}{6} n(n+1)(2n+1) \cong n^3/3$$

alınırsa,

$$E_o = \frac{\pi^2 \hbar^2 N^3}{24 m L^2}$$

$$= \frac{1}{3} N \varepsilon_F \qquad (7.8)$$

bulunur. Son eşitliği bulurken (7.7) bağıntısı kullanıldı. O halde, elektronların toplam kinetik enerjisi, Fermi enerjisinin üçte biri kadardır.

7.3. Tek Boyutlu Fermi Gazında Durum Yoğunluğu

Tanım olarak bir Fermi gazında **birim enerji başına düşen kuantum durumu sayısına, sistemin durum yoğunluğu** adı verilir. Her kuantum durumunda yalnızca bir tek elektron olduğu için durum yoğunluğu,

$$D(\varepsilon) = \frac{d\Omega}{d\varepsilon}$$

$$= g \frac{dn}{d\varepsilon} \qquad (7.9)$$

bağıntısı ile verilir.

Tek boyutlu Fermi gazı için (7.5) bağıntısından,

$$\frac{dn}{d\varepsilon} = \frac{mL^2}{\pi^2 \hbar^2 n}$$

bulunur. Bu bağıntı, (7.9) da yerine konursa, durum yoğunluğu,

$$D(\varepsilon) = \frac{gmL^2}{\pi^2 \hbar^2 n} = \frac{gL}{\pi\hbar} \sqrt{m/2\varepsilon} \qquad (7.10)$$

olacaktır. Burada g, fermiyon için çakışma sayısıdır ve elektron durumunda 2 ye eşittir.

7.4. Üç Boyutlu Fermi Gazında Durum Yoğunluğu

Şimdi de, herbirinin kütlesi m olana N tane elektronun, üç boyutlu bir kutu içine yerleştirildiğini varsayalım. Bu üç boyutlu Fermi gazını niteleyen durum yoğunluğu, daha önce, Bölüm 2.4 de incelenmişti. Oradakine benzer biçimde, çakışma sayısı g, kuantum sayısı n olan üç boyutlu bir Fermi gazının durum yoğunluğu,

$$D(\varepsilon) = \frac{g}{2}\pi n^2 \frac{dn}{d\varepsilon} \tag{7.11}$$

olarak tanımlanabilir.

Öte yandan, üç boyutlu Fermi gazında bir tek elektronun herhangi bir n kuantum sayılı enerji düzeyindeki kinetik enerji, tek boyutlu Fermi gazında olduğu gibi,

$$\varepsilon_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} n^2 \tag{7.12}$$

dir. Ancak, burada,

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

ile verilir ve n_x, n_y, n_z den herbiri 1, 2, 3, ... gibi tam sayılar alır. (7.12) den n çekilirse,

$$n = \left[2mL^2\varepsilon_n / \hbar^2\pi^2\right]^{1/2} \tag{7.13}$$

bulunur. Yine (7.12) bağıntısından,

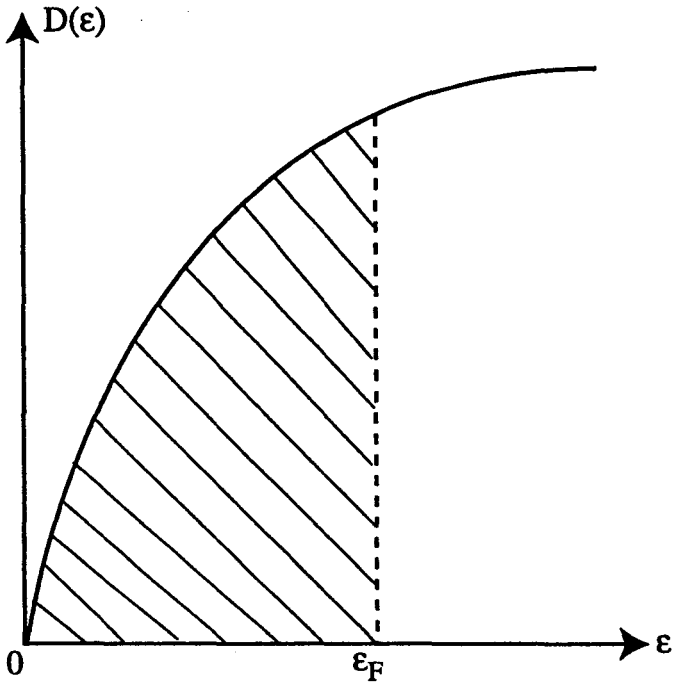
$$\frac{dn}{d\varepsilon} = \frac{mL^2}{\pi^2\hbar^2 n} \tag{7.14}$$

elde edilir. Böylece. (7.13) ve (7.14) bağıntıları (7.11) de kullanılırsa, aranan durum yoğunluğu için,

$$D(\varepsilon)=\frac{gV}{4\pi^2}\left\{2m/\hbar^2\right\}^{3/2}\varepsilon^{1/2} \qquad (7.15)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntıda $V = L^3$ alındı. Demek ki, üç boyutlu Fermi gazında durum yoğunluğu, sistemin hacmi ile enerjisine sıksıkıya bağlıdır ve özellikle enerjinin kare kökü ile orantılıdır.

Eğer, durum yoğunluğu Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ile çarpılırsa, dolu kuantum durumlarının yoğunluğu bulunur. T = 0K sıcaklığında durum yoğunluğunun ε enerjisine bağlılığı Şekil 7.2 de görülmektedir. Şekildeki taralı alan, T = 0K sıcaklığında elektronlarla dolu kuantum durumlarının sayısını verir. Pauli dışarlama ilkesine göre her kuantum durumunda bir tek elektron olduğu için taralı alan aynı zamanda elektronların sayısını verecektir.



Şekil 7.2. Fermi gazında durum yoğunluğunun ε na bağlılığı.

Durum yoğunluğunun basit bir uygulaması olarak Şekil 7.2 deki taralı alanı bulalım. Taralı olan T = 0K için geçerli ve bu sıcaklıkta f(ε)=1 olduğu için,

$$N = \int_o^{\varepsilon_F} D(\varepsilon)d\varepsilon$$

$$= \frac{gV}{6\pi^2}(2m/\hbar^2)^{3/2}\varepsilon_F^{3/2} \qquad (7.16)$$

olacaktır. Yani, T = 0K sıcaklığında kuantum durumlarını dolduran elektronların sayısı Fermi enerjisinin (3/2) kuvveti ile orantılıdır.

7.5. Üç Boyutlu Fermi Gazının Taban Enerjisi

Şimdi T = 0K sıcaklığında bulunan bir Fermi gazını tanımlayan enerji değerini bulmaya çalışalım. Bu enerjiyi E_o ile gösterelim ve

$$E_o = \int_o^{\varepsilon_F} D(\varepsilon)f(\varepsilon)\varepsilon\, d\varepsilon$$

bağıntısı ile tanımlayalım. T=0K sıcaklığında f(ε) =1 dir. O halde, bağıntıda D(ε) yerine konursa,

$$E_o = \frac{gV}{4\pi^2}(2m/\hbar^2)^{3/2}\int_o^{\varepsilon_F}\varepsilon^{3/2}d\varepsilon$$

bulunur. Buradan da,

$$E_o = \frac{gV}{10\pi^2}(2m/\hbar^2)^{3/2}\varepsilon_F^{5/2} \qquad (7.17)$$

elde edilir.

Öte yandan, Fermi enerjisine karşı gelen n_F kuantum sayısı (7.12) bağıntısına göre,

$$n_F = \left\{2mL^2\varepsilon_F/\pi^2\hbar^2\right\}^{1/2} \qquad (7.18)$$

dir. O halde, taban enerji değeri n_F kuantum sayısı cinsinden ifade edilirse,

$$E_o = \frac{g\pi^3}{20m}(\hbar^3/V)^{2/3}n_F^5 \qquad (7.19)$$

bulunur. ε_F Fermi enerjisi ile uyuşan n_F, toplam elektron sayısı cinsinden ifa-

de edilebilir:

$$n_F = \left\{\frac{6N}{\pi g}\right\}^{1/3} \tag{7.20}$$

Öte yandan sistemin hacmi, N elektron sayısına ve ε_F Fermi enerjisine bağlı olarak,

$$V = \frac{6\pi^2 N}{g}\left\{2m\varepsilon_F/\hbar^2\right\}^{-3/2} \tag{7.21}$$

yazılabiliri. Bu son iki bağıntı (7.19) da kullanılırsa Fermi gazının T = 0K sıcaklığındaki taban enerji değeri yalnızca toplam elektron sayısı ve Fermi enerjisi cinsinden ifade edilir:

$$E_o = \frac{3}{5}N\varepsilon_F \tag{7.22}$$

7.6. Fermi Gazında Termodinamik Nicelikler

Bir Fermi gazında ortalama parçacık sayısı, ortalama enerji, ısı sığası, entropi ve serbest enerji gibi termodinamik nicelikleri bulmak için genel olarak,

$$A(y) = \int_o^\infty h(x)f(x-y)dx \tag{7.23}$$

gibi bir işlemin yapılması gerekir. Burada,

$$f(x-y) = \frac{1}{e^{(x-y)}+1} \tag{7.24}$$

ile verilen Fermi fonksiyonu ve h(x) de değeri bulunmak istenen termodinamik nicelikle ilişkin başka bir fonksiyondur. Gerçekte, istenilen şey, h(x) gibi bir fonksiyonun integralinin, Fermi dağılım fonksiyonu üzerinden alınmasıdır.

Şimdi,

$$H(x) = \int h(x)dx \tag{7.25}$$

gibi bir integral tanımlayalım. O halde, (7.23) ün kısmi integral yöntemine göre

değeri,

$$A(y)=H(x)f(x-y)\Big|_o^\infty - \int_o^\infty H(x)f'(x-y)dx$$

dir. Burada, x değişkeni Fermi gazının enerjisi olan ε nu ve y değişkeni de kimyasal potansiyeli nitelemektedir. Buna göre x =0 için H(x) =0 ve (7.24) bağıntısına göre, de x=∞ için f(x-y)=0 olacağından yukarıdaki bağıntıda birinci terim sıfır olur. Ayrıca ξ=x-y değişken değiştirmesi yapılırsa,

$$A(y)=-\int_{-y}^{\infty} H(\xi+y)f'(\xi)d\xi$$

yazılır.

Ayrıca kimyasal potansiyelin büyük değerleri için yukarıdaki integralin alt sınırı-y den -∞ a alınabilir. Buna göre, oluşturulması gereken bağıntı,

$$A(y)=-\int_{-\infty}^{\infty} H(\xi+y)f'(\xi)d\xi \qquad (7.26)$$

biçiminde yazılabilir. Bu bağıntıda f' (ξ), (7.24) bağıntısı uyarınca,

$$f'(\xi)=-\frac{e^{\xi}}{(1+e^{\xi})^2} \qquad (7.27)$$

dir. Öte yandan, H(ξ+y) fonksiyonu da H(y) civarında Taylor serisine açılırsa,

$$H(\xi+y)=\left\{1+\xi\frac{\partial}{\partial y}+1/2\xi^2\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\cdots\right\}H(y)$$

elde edilir. Burada ∂/∂y = α denirse,

$$H(\xi + y) = H(y)\, e^{\xi\alpha} \qquad (7.28)$$

bağıntısı elde edilir. (7.27) ve (7.28) bağıntıları (7.26) da kullanılırsa,

$$A(y)=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{(1+\alpha)\xi}}{\left\{1+e^{\xi}\right\}^{2}}d\xi\,H(y)$$

bulunur. Bu bağıntıda, $\eta=e^{\xi}$ tanımı yapılırsa,

$$A(y)=\int_{o}^{\infty}\frac{\eta^{\alpha}}{(1+\eta)^{2}}d\eta H(y)$$

bulunur. Burada, η üzerinden alınan integral in değeri $\pi\alpha/\sin(\pi\alpha)$ dır.

Burada $1/\sin\pi\alpha$, EK 2.5 deki gibi, seriye açılır ve ilk üç terim ile yetinilirse,

$$\frac{1}{\sin(\pi\alpha)}=\frac{1}{\pi\alpha}\left[1+\frac{\pi^{2}}{6}\alpha^{2}+\frac{7\pi^{4}}{360}\alpha^{4}\right]$$

elde edilir. O halde, $\alpha=\partial/\partial y$ değişkenine göre yukarıdaki integral,

$$\int_{o}^{\infty}\frac{\eta^{\alpha}}{(1+\eta)^{2}}d\eta=\left[1+\frac{\pi^{2}}{6}\frac{\partial^{2}}{\partial y^{2}}+\frac{7\pi^{4}}{360}\frac{\partial^{4}}{\partial y^{4}}\right]$$

yazılabilir. Böylece aranan nicelik,

$$A(y)=\left[1+\frac{\pi^{2}}{6}\frac{\partial^{2}}{\partial y^{2}}+\frac{7\pi^{4}}{360}\frac{\partial^{4}}{\partial y^{4}}\right]H(y) \qquad (7.29)$$

bağıntısına ulaşır.

İşte bir Fermi gazının termodinamik niceliklerini oluşturmak için kullanacağımız temel bağıntı (7.29) bağıntısıdır. Ancak, (7.1) bağıntısı ile (7.24) bağıntısı karşılaştırılırsa $x = \varepsilon/kT$ ve $y = \mu/kT$ olduğu görülür. Buna göre, (7.29) bağıntısı, μ cinsinden de yazılabilir:

$$A(\mu)=\left[1+\frac{\pi^{2}}{6}(kT)^{2}\frac{\partial^{2}}{\partial\mu^{2}}+\frac{7\pi^{4}}{360}(kT)^{4}\frac{\partial^{4}}{\partial\mu^{4}}\right]H(\mu) \qquad (7.30)$$

Böylece Fermi gazının termodinamik niceliklerini oluşturmak için yapılacak şey, $H(\mu)$ fonksiyonunu oluşturarak, onun μ ye göre ikinci ve dördüncü türevini (7.30) bağıntısında kullanmaktır.

7.6a. Ortalama Parçacık Sayısı

Fermi gazındaki ortalama parçacık sayısı N ise, tanım gereği,

$$N = \int_0^\infty D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \tag{7.31}$$

olacaktır. Yani, ortalama parçacık sayısını bulmak için durum yoğunluğunun Fermi fonksiyonu üzerinden integrali alınmalıdır. Burada durum yoğunluğu (7.15) bağıntısı ile verilmektedir ve f(ε) da Fermi dağılım fonksiyonudur.

Buna göre, (7.23) ile (7.31) bağıntıları karşılaştırılırsa,

$$\begin{aligned} H(x) &= \int h(x)dx = \int D(\varepsilon)d\varepsilon \\ &= \frac{gV}{4\pi^2}(2m/\hbar^2)^{3/2}\int \varepsilon^{1/2}d\varepsilon \\ &= \frac{gV}{6\pi^2}(2m/\hbar^2)^{3/2}\varepsilon^{3/2} \\ &= b\varepsilon^{3/2} \end{aligned} \tag{7.32}$$

olduğu görülür. Burada,

$$b = \frac{gV}{6\pi^2}(2m/\hbar^2)^{3/2} \tag{7.33}$$

kısaltması yapıldı,

Öte yandan, H(y) (ya da H(μ), H(x) (ya da H(ε)) nun en büyük değeridir. O halde, H (μ) yü bulmak için (7.32) bağıntısında ε=μ almak yetecektir. Yani,

$$H(\mu) = b\mu^{3/2} \tag{7.34}$$

dir. Böylece, (7.30) bağıntısındaki ikinci ve dördüncü türevler,

$$\frac{\partial^2}{\partial\mu^2}H(\mu)=\frac{3}{4}b\mu^{-1/2} \tag{7.35}$$

ve

$$\frac{\partial^2}{\partial\mu^4}H(\mu)=\frac{9}{16}b\mu^{-5/2} \tag{7.36}$$

bulunur. Sonuç olarak (7.34) (7.35) ve (7.36) bağıntıları (7.30) bağıntısında kullanılırsa,

$$N=b\left[\mu^{3/2}+\frac{\pi^2}{8}(kT)^2\mu^{-1/2}+\frac{7\pi^4}{640}(kT)^4\mu^{-5/2}\right]$$

$$=b\mu^{3/2}\left[1+\frac{\pi^2}{8}(kT/\mu)^2+\frac{7\pi^4}{640}(kT/\mu)^4\right]$$

bulunur. Ya da, b yerine (7.33) bağıntısı kullanılırsa, Fermi gazında ortalama parçacık sayısı aşağıdaki genel bağıntı ile ifade edilir:

$$N=\frac{gV}{6\pi^2}(2m/\hbar^2)^{3/2}\mu^{3/2}\left[1+\frac{\pi^2}{8}(kT/\mu)^2+\frac{7\pi^2}{640}(kT/\mu)^4\right] \tag{7.37}$$

Fermi gazında mutlak sıfırdaki ortalama parçacık sayısı, yukarıdaki bağıntıda T=0 alınarak bulunur:

$$N=\frac{gV}{6\pi^2}(2m/\hbar^2)^{3/2}\varepsilon_F^{3/2}$$

Bu sonuç (7.16) bağıntısı ile özdeştir. O halde, bu bağıntı ile (7.37) bağıntısı karşılaştırılırsa,

$$\mu = \varepsilon_F \left[1 + \frac{\pi^2}{8}(kT/\mu)^2 + \frac{7\pi^4}{640}(kT/\mu)^4 \right]^{-2/3}$$

elde edilir. Son olarak bu bağıntı,

$$(1+x)^{-2/3} = 1 - \frac{2}{3}x + \frac{5}{9}x^2 - \cdots$$

gibi seriye açılır ve dördüncü kuvvetten sonraki terimler atılırsa,

$$\begin{aligned} \mu &= \varepsilon_F \left[1 - \frac{2\pi^2}{24}(kT/\mu)^2 - \frac{7\pi^4}{960}(kT/\mu)^4 + \frac{5\pi^4}{576}(kT/\mu)^4 + \cdots \right] \\ &= \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12}(kT/\mu)^2 + \frac{\pi^4}{720}(kT/\mu)^4 \right] \end{aligned} \tag{7.38}$$

bulunur. Genel olarak ilk iki terimle yetinilir ve kimyasal potansiyel T=0 sıcaklığındaki ε_F Fermi enerjisi cinsinden yazılırsa,

$$\mu = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12}(kT/\varepsilon_F)^2 \right] \tag{7.39}$$

bulunur. Buna birinci dereceden yaklaşımdaki kimyasal potansiyel denir. Demekki, sıcaklık yükseldikçe sistemin kimyasal potansiyeli Fermi enerjisine göre azalır. Bu bağıntıda sıcaklık boyutunda olan,

$$\frac{\varepsilon_F}{k} = \theta_F \tag{7.40}$$

niceliği **Fermi sıcaklığı** olarak tanımlanır. O halde, Fermi sıcaklığına göre kimyasal potansiyel,

$$\mu = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12}(T/\theta_F)^2 \right] \tag{7.41}$$

olacaktır.

7.6b. Ortalama Enerji

Fermi gazında ortalama enerji,

$$E = \int_0^\infty D(\varepsilon) f(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon$$

bağıntısının (7.30) eşitliğine uygulaması ile bulunur. O halde,

$$H(x) = \int D(\varepsilon) f(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon$$

$$= \frac{gV}{4\pi^2} (2m/\hbar^2)^{3/2} \int \varepsilon^{3/2} d\varepsilon$$

$$= \frac{gV}{10\pi^2} (2m/\hbar^2)^{3/2} \varepsilon^{5/2}$$

$$= C\varepsilon^{5/2}$$

olur. Burada,

$$C = \frac{gV}{10\pi^2} (2m/\hbar^2)^{3/2}$$

kısaltması yapıldı. Buna göre,

$$H(\mu) = C\,\mu^{5/2}$$

dir. Böylece, (7.30) bağıntısındaki türevler,

$$\frac{\partial^2}{\partial \mu^2} H(\mu) = \frac{15}{4} C\,\mu^{1/2}$$

ve

$$\frac{\partial^2}{\partial \mu^2} H(\mu) = \frac{15}{16} C\,\mu^{-3/2}$$

olarak bulunur. Bu değerler (7.30) da kullanılırsa,

$$E = C\left[\mu^{5/2} + \frac{5\pi^2}{8}(kT)^2 \mu^{1/2} - \frac{7\pi^4}{384}(kT)^4 \mu^{-3/2}\right]$$

eşitliği elde edilir. Burada, C yerine yukarıdaki değeri yazılırsa,

$$E=\frac{gV}{10\pi^2}(2m/\hbar^2)^{3/2}\mu^{5/2}\left[1+\frac{5\pi^2}{8}(kT/\mu)^2-\frac{7\pi^4}{384}(kT/\mu)^4\right] \qquad (7.42)$$

bulunur. Burada T=0 seçilirse,

$$E_o=\frac{gV}{10\pi^2}(2m/\hbar^2)^{3/2}\varepsilon_F^{5/2}$$

bulunur. Bu ise, (7.17) bağıntısı ile verilen taban enerji düzeyine karşı gelen enerji değerinden başka bir şey değildir.

(7.42) bağıntısı, $kT<<\mu$ olduğu sürece daha basit bir biçimde yazılabilir. Örneğin, bağıntıdaki $\mu^{5/2}$ yerine, (7.39) ile verilen birinci dereceden yaklaşım altındaki kimyasal potansiyelden bulunan,

$$\mu^{5/2}=\varepsilon_F^{5/2}\left[1-\frac{\pi^2}{12}(kT/\varepsilon_F)^2\right]^{5/2}\cong\varepsilon_F^{5/2}\left[1-\frac{5\pi^2}{24}(kT/\varepsilon_F)^2\right]$$

yaklaşık değeri alınırsa, enerji bağıntısı,

$$E=\frac{gV}{10\pi^2}(2m/\hbar^2)^{3/2}\varepsilon_F^{5/2}\left[1-\frac{5\pi^2}{24}(kT/\varepsilon_F)^2\right]\left[1+\frac{5\pi^2}{8}(kT/\varepsilon_F)^2\right]$$

biçimini alır. Burada (kT/ε_F) nin dördüncü dereceden terimleri atılırsa,

$$E=E_o\left[1+\frac{5\pi^2}{12}(kT/\varepsilon_F)^2\right]$$

$$=\frac{3}{5}N\varepsilon_F\left[1+\frac{5\pi^2}{12}(kT/\varepsilon_F)^2\right] \qquad (7.43)$$

eşitlikleri elde edilir.

Enerji Fermi sıcaklığına göre de ifade edilebilir. Örneğin (7.43) eşitliklerinin sonuncusunda Fermi sıcaklığı tanımı kullanılırsa,

$$E==\frac{3}{5}N\varepsilon_F\left[1+\frac{5\pi^2}{12}(T/\theta_F)^2\right] \qquad (7.44)$$

bulunur.

7.6c. Isı Sığası

Şimdi de Fermi gazında, değişmez hacim altında, ısı sığasını bulalım. Tanım gereği,

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T}$$

olduğu için (7.43) bağıntısından,

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} Nk\,(kT/\varepsilon_F) = \frac{\pi^2}{2} Nk\,(T/\theta_F) \qquad (7.45)$$

bulunur. Isı sığası, Fermi gazının sıcaklığı ile doğru orantılıdır.

7.6d. Fermi Gazında Üleşim Fonksiyonu

Bölüm V de bir makroskopik sistemin üleşim fonksiyonu ile ortlama enerjisi arasında,

$$\bar{E} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

gibi bir bağıntı olduğunu göstermiştik. Bu bağıntıdan,

$$\ln Z = \int \frac{\bar{E}}{kT^2} dT$$

yazılabilir. Burada E yerine, (7.43) bağıntısı kullanılır ve integral alınırsa,

$$\ln Z = -\frac{3}{5}\frac{N\varepsilon_F}{kT}\left[1 - \frac{5\pi^2}{12}(kT/\varepsilon_F)^2\right] \qquad (7.46)$$

bağıntısı bulunur.

7.6e. Entropi

Fermi gazının entropisi,

$$S = k\left[\ln Z + \bar{E}/kT\right]$$

bağıntısından bulunabilir. Burada, lnZ ve $\bar{E}$ yerine, sırasıyla, (7.46) ve (7.43) eşitlikleri kullanılırsa,

$$S = \frac{\pi^2}{2} Nk(kT/\varepsilon_F) = \frac{\pi^2}{2} Nk(T/\theta_F) \qquad (7.47)$$

bulunur. Demek ki Fermi gazının entropisi T ile orantılıdır. T sıfıra yaklaşırken S de sıfıra yaklaşır.

7.7f. Serbest Enerji

Fermi gazının serbest enerjisi,

$$F = \bar{E} - TS$$

bağıntısından bulunur. Burada, $\bar{E}$ ve S yerine, sırasıyla (7.43) ve (7.47) eşitlikleri kullanılırsa,

$$F = \frac{3}{5} N\varepsilon_F \left[1 - \frac{5\pi^2}{12}(kT/\varepsilon_F)^2\right] = \frac{3}{5} N\varepsilon_F \left[1 - \frac{5\pi^2}{12}(T/\theta_F)^2\right] \qquad (7.48)$$

bulunur. Bağıntıdan kolayca görülüyor ki, T=0K sıcaklığında serbest enerji iç enerjiye eşittir.

7.6g. Basınç

Bölüm V de bir makroskopik sistemin basıncının,

$$P = kT\frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

bağıntısıyla ifade edilebileceğini görmüştük. Bu bağıntıyı,

$$P = kT\frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_F}\frac{\partial \varepsilon_F}{\partial V}$$

biçiminde yazalım. Burada (7.16) bağıntısından,

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{6\pi^2 N}{gV}\right)^{2/3}$$

bulunur. O halde,

$$\frac{\partial \varepsilon_F}{\partial V} = \frac{\hbar^2}{2m}(6\pi^2 N/g)^{2/3}\frac{\partial}{\partial V}V^{-2/3}$$

$$= -\frac{2}{3}\left[\frac{\hbar^2}{2m}(6\pi^2 N/gV)^{2/3}\right]V^{-1}$$

bulunur. Burada, parantez içi ε_F olduğu için,

$$\frac{\partial \varepsilon_F}{\partial V} = -\frac{2}{3}\frac{\varepsilon_F}{V}$$

yazılır.

Öte yandan, lnZ nin ε_F ye göre türevini bulmak için (7.46) bağıntısından yararlanabiliriz. Gerçekte

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_F} = -\frac{3}{5}\frac{N}{kT}\frac{\partial}{\partial \varepsilon_F}\varepsilon_F\left[1-\frac{5\pi^2}{12}(kT/\varepsilon_F)^2\right]$$

bağıntısından,

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_F} = -\frac{3}{5}\frac{N}{kT}\left[1+\frac{5\pi^2}{12}(kT/\varepsilon_F)^2\right]$$

bulunur. Bu değerler, yukarıdaki basınç bağıntısında yerine konursa,

$$P = \frac{2}{5}\frac{N}{V}\varepsilon_F\left[1+\frac{5\pi^2}{12}(kT/\varepsilon_F)^2\right]$$

$$= \frac{2}{5}\frac{N}{V}\varepsilon_F\left[1+\frac{5\pi^2}{12}(T/\theta_F)^2\right] \qquad (7.49)$$

bulunur.

7.7 Örnek Çözümler

1. Bakır Metalinde Fermi Sıcaklığı.

Bakır Metali için Fermi enerjisini, Fermi sıcaklığını ve T=0K sıcaklığındaki taban enerji değerini bulunuz.

Li, Na, K gibi alkali metallerle Cu, Ag ve Au metallerde, her atomda bir tek serbest elektron bulunmaktadır. Yani, bu elementlerin herbirinde atom başına bir iletim elektronu bulunmaktadır. O halde, bu metallerde, birim hacimdeki iletim elektronu sayısı birim hacimdeki atom sayısına eşit olacaktır. Bu sayı atom kütlesi ya da metalin kristal örgü parametrelerinin bilinmesi ile kolayca bulunabilir. Metaldeki bu iletim elektronları Fermi gazı gibi davrandığı için Fermi enerjisi de, (7.16) eşitliğinden türetilen,

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3} \tag{7.50}$$

bağıntısından bulunur. Bu bağıntıda g =2 alındı.

Bakır atomu için,

$$\frac{N}{V} = \frac{N_A}{M}\frac{m}{V} = \rho\frac{N_A}{M}$$

yazılır. Burada, bakırın özkütlesi $\rho = 8.9\text{x}10^3$ kg/m^3, atom ağırlığı M = 63 ve N_A Avogadro sayısı da $6.02\text{x}10^{23}$ dür. O halde,

$$\frac{N}{V} = 8.50\text{x}10^{28}\,(\text{elektron}/\text{m}^3)$$

bulunur. Öte yandan, m = $9.1\text{x}10^{-31}$ kg, $\bar{h}=1.05\text{x}10^{-34}$ J.s olduğu için, (7.50) bağıntısından,

$$\varepsilon_F = 1.13\text{x}10^{-18}\text{J}$$

bulunur. Fermi enerjisine karşı gelen Fermi sıcaklığı ise,

$$\theta_F = \frac{\varepsilon_F}{k} = \frac{1.13x10^{-18}}{1.38x10^{-23}}$$

$$= 8.2x10^4 K$$

bulunur.

Bir elektronun 0K sıcaklığındaki taban enerji değeri,

$$\varepsilon_o = \frac{3}{5}\varepsilon_F = 6.78x10^{-19} J$$

olacaktır.

Fermi gazında sistemin enerjisi yalnızca elektronların kinetik enerjilerinden kaynaklandığı için Fermi yüzeyindeki bir tek elektronun hızı,

$$V_F = (2\varepsilon_F/m)^{1/2}$$

bağıntısından bulunur. Burada yukarıdaki değerler kullanırsa,

$$V_F = 1.56x10^6 m/s$$

elde edilir. Ayrıca bakır metalinde ısı sığasına iletim elektronlarının katkısını bulmak için (7.44) bağıntısındaki,

$$\eta = \frac{\pi^2}{2}\frac{kN}{\theta_F}$$

ile gösterilen ısı sığası katsayısını oluşturmak gerekir. Bu katsayı mol başına bulunmak istenirse,

$$\eta_{mol} = \frac{\pi^2}{2}\frac{kN_A}{\theta_F}$$

yazılır. Yukarıda bulunan değerler kullanılırsa,

$$\eta_{mol} = 0.49x10^{-3} (JK^{-2} mol^{-1})$$

bulunur.

2. Bakır Metalinde Is Sığası.

Bakır metalindeki elektron gazının, T=300K sıcaklığında ısı sığasına getirdiği katkıyı bulunuz.

(7.44) bağıntısını,

$$C_V = \frac{3}{2}R\left(\frac{\pi^2}{3}\right)\left(\frac{T}{\theta_F}\right)$$

biçiminde yazalım. Burada 3R/2 ideal gaz sisteminin değişmez hacimdeki ısı sığasıdır. Önceki örneğin sonuçlarından $\varepsilon_F = 1.13 \times 10^{-18}$ J olduğu için,

$$C_V = 0.0121\left(\frac{3}{2}R\right)$$

bulunur. Yani Fermi gazının ısı sığasına getirdiği katkı, ideal gazların ısı sığasından oldukça küçüktür.

Öte yandan, katılardaki ısı sığası yukarıda bulunan değerden çok büyüktür. O halde, ısı sığasına katkı yalnızca iletim elektronlarından kaynaklanmaz. Daha sonraki Bölüm lerde inceleneceği gibi, katılarda ısı sığası temelde fonon etkileşmelerinden kaynaklanmaktadır.

Şimdi katılarda elektron gazının, ısı sığasına getirdiği katkıya bağlı olarak, bazı özelliklerini sıralayalım.

a) $T \to 0K$ giderken $C_V \to 0$ gider.

b) (7.42) bağıntısına göre $T \to 0K$ giderken ortalama enerji sonlu bir değere ulaşır. Bu demektir ki, katıda atomları birarada tutmak için gerekli olan potansiyel enerji yanında kinetik enerjileri de oldukça büyüktür.

c) T= 0K sıcaklığında bile atomik ve elektronik hareketler vardır.

O halde, katılardaki serbest elektronlar, ideal gazlardaki atomlar gibi davranmazlar. Dolayısıyla ortalama enerjileri, üleşim kuramından bulunan değerlerle uyuşmayabilir.

3. Nükleon Fermi Gazı.

Bir nükleon sistemini Fermi gazı olarak inceleyiniz.

Bilindiği gibi atom ağırlığı A, kütle numarası Z olan bir çekirdek Z tane proton ile N=A-Z tane nötrondan oluşur. Nötronlarla protonların ayrı ayrı düşünülmediği durumlarda atom ağırlığı A olan bir çekirdekte A tane nükleon vardır denir.

Proton ve nötron spini 1/2 olan parçacıklar, yani fermiyonlardır. Çekirdek içinde protonlarla nötronlar arasındaki son derece büyük (~8MeV) bağlanma enerjisinden ötürü proton ve nötronlar birbirinden bağımsız fermiyon gazı olarak düşünülemezler. Ancak nötron ve protonların enerjileri için yaklaşık bir değer bulmada onların birbirinden bağımsız fermi gazı oluşturduklarını varsayabiliriz.

Buna göre çekirdek içindeki nötronların derişimi,

$$\frac{N}{V}=\frac{A-Z}{V}=\frac{A-Z}{(4/3)\pi R^3}$$

olacaktır. Burada R, atom ağırlığı A olan çekirdeğin yarıçapıdır ve

$$R=1.3x10^{-15}A^{1/3}\,(m)$$

olarak bilinmektedir. O halde,

$$\frac{N}{V}=1.09x10^{44}(1-Z/A)(m^{-3})$$

olacaktır. Hafif çekirdekler için (1-Z/A) =0.5 alınabilir. Böylece,

$$\frac{N}{V}=5.4x10^{43}(m^{-3})$$

bulunur. Bu değer, (7.50) ile verilen Fermi enerjisi bağıntısında kullanılırsa,

$\varepsilon_F = 4.5x10^{-12}$ J = 28MeV

bulunur. Bununla uyuşan Fermi sıcaklığı ise,

$\theta_F = 3.3x10^{11}$ K

dır. Bu değerler nötron gazının çakışık olduğunu göstermektedir.

4. Çakışık Olmayan Fermi Gazı İçin Bir Koşul.

Bir Fermi gazında $\varepsilon>0$ için D durum yoğunluğunun değişmez kaldığını varsayalım. Fermi gazındaki toplam elektron sayısı N olsun. Buna göre,

a) T=0K sıcaklığındaki Fermi enerjisi nedir?

b) Sistemin çakışık olmadığını belirleyen bir koşul oluşturunuz?

a) T=0K sıcaklığında, enerji durumları $\varepsilon= \varepsilon_F$ oluncaya değin doludur ve durum yoğunluğu da D olduğu için,

$D\varepsilon_F=N$

olmalıdır. O halde,

$\varepsilon_F = N/D$

olacaktır.

b) Toplam elektron sayısı,

$$N = \int_o^\infty \frac{D\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1} \qquad (7.51)$$

bağıntısı ile tanımlanmıştı. Bu bağıntıda sistemin çakışık olmadığını belirleyen durum.

$\varepsilon^{-\mu/kT}>>1$

olmasıdır. Buna göre,

$$N = D\int_o^\infty e^{-(\varepsilon-\mu)kT}d\varepsilon = DkT\, e^{\mu/kT} \tag{7.52}$$

yazılır. O halde, aranan koşul,

$$\frac{N}{DkT} << 1 \tag{7.53}$$

olacaktır. Bu demektir ki, kT enerji aralığına yerleşen elektron sayısı yanında toplam parçacık sayısı çok küçüktür. Başka bir değişle, kT enerji aralığındaki DkT durum sayısı, toplam elektron sayısından çok büyüktür.

5. Fermi Gazında Durum Denklemi.

Bölüm V de incelenen büyük üleşim fonksiyonunu kullanarak, Fermi gazında durum denkleminin,

PV = 2E/3

olduğunu gösteriniz.

Büyük üleşim fonksiyonu Z_B cinsinden durum denklemi,

$$PV = kT\ln Z_B$$

idi. Burada Z_B (5.96) bağıntısına göre,

$$\ln Z_B = \sum_r \ln\left\{1 + e^{(\mu-\varepsilon_r)/kT}\right\}$$

bağıntısı ile verilmektedir.

Fermi gazında durum yoğunluğu D(ε), ise yukarıdaki toplama yerine integral alınabilir. Buna göre,

$$PV = kT\int_o^\infty D(\varepsilon)\ln\left\{1 + e^{(\mu-\varepsilon)/kT}\right\}d\varepsilon$$

yazılabilir. Burada, (7.15) ile verilen D(ε) durum yoğunluğu, (7.50) bağıntısı yardımıyla ε_F cinsinden yazılırsa,

$$PV = \frac{3}{2}\frac{NkT}{\varepsilon_F^{3/2}}\int_o^\infty \ln\left[1+e^{(\mu-\varepsilon)/kT}\right]\varepsilon^{1/2}d\varepsilon$$

yazılır.

Bu integrali, kısmi integral yöntemi ile almaya çalışırsak,

$$PV = \frac{3}{2}\frac{NkT}{\varepsilon_F^{3/2}}\left[\left[\frac{2}{3}\ln\left[1+e^{(\mu-\varepsilon)/kT}\right]\varepsilon^{3/2}\right]_o^\infty + \frac{2}{3kT}\int_o^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}d\varepsilon}{e^{-(\mu-\varepsilon)/kT}+1}\right]$$

yazılır. Burada birinci terim sıfırdır. O halde,

$$PV = \frac{N}{\varepsilon_F^{3/2}}\int_o^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}d\varepsilon}{e^{-(\mu-\varepsilon)/kT}+1}$$

yazılır. Ya da f(ε) tanımından,

$$PV = \frac{N}{\varepsilon_F^{3/2}}\int_o^\infty \varepsilon^{3/2}f(\varepsilon)d\varepsilon$$

olacaktır. Ayrıca, D(ε) ile ε_F arasındaki ilişki,

$$D(\varepsilon) = \frac{3}{2}N\frac{\varepsilon^{1/2}}{\varepsilon_F^{3/2}}$$

olduğu için, PV bağıntısında, $N\varepsilon^{1/2}/\varepsilon_F^{3/2} = (2/3)D(\varepsilon)$ yazılırsa,

$$PV = \frac{2}{3}\int_o^\infty \varepsilon D(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon$$

bulunur. Buradaki integral sistemin ortalama enerjisi olduğu için,

$$PV = \frac{2}{3}\overline{E}$$

bulunur.

7.8. Bölüm Sonu Sorular

1. Bir Fermi gazında ε_F enerji değerine karşı gelen durum yoğunluğu $D(\varepsilon_F)$ olmak üzere ısı sığasının,

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} D(\varepsilon_F) k^2 T$$

bağıntısı ile verilebileceğini gösteriniz.

2. Fermi gazında T=0K sıcaklığındaki basıncın,

$$P_o = \frac{\hbar^2}{5m} (6\pi^2 / g)^{2/3} (N/V)^{5/3}$$

olduğunu gösteriniz.

3. Örnek Çözüm 1 in sayısal sonuçlarından yararlanarak bakır metalinde T00K deki Fermi gazının basıncını newton/m^2 olarak bulunuz.

4. Gümüş metalinde serbest elektron yoğunluğu $\rho = 6x10^{28}$ (elekron/m^3) olduğu biliniyor.

a) Fermi enerjisini,

b) Fermi sıcaklığını,

c) Fermi enerjisine eşit kinetik enerjiye sahip elektronların hızlarını bulunuz.

5. Fermi gazında kimyasal potansiyelin (7.39) bağıntısı ile verilmesi için gerekli sıcaklığın, $T=0.1\theta_F$ olduğu biliniyor. $f(\varepsilon)$ niceliğini ε'nun aşağıdaki değerleri için hesaplayınız.

$0.1\varepsilon_F$, $0.4\varepsilon_F$, $0.6\varepsilon_F$, $0.8\varepsilon_F$, $0.9\varepsilon_F$, $0.99\varepsilon_F$, $1.0\varepsilon_F$

6. Fermi gazında $T=3\theta_F$ için kimyasal potansiyelin $-5.6\varepsilon_F$ olduğu biliniyor. $f(\varepsilon)$ niceliğini $\varepsilon/\varepsilon_F$ in aşağıdaki değerleri için hesaplayınız.

0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0

7. Örnek Çözüm 3 deki sayısal değerlerden yararlanarak bir nükleon gazında nükleon başına ortalama kinetik enerjiyi MeV olarak bulunuz.

8. T= 0K sıcaklığındaki fermiyonların hızlarına bağlı durum yoğunluğunu türetiniz. Bu bağıntıdan yararlanarak, T=0K sıcaklığındaki fermiyonların ortalama hızının,

$$\bar{v} = \frac{3}{4} v_F$$

olduğunu gösteriniz. Burada v_F, kinetik enerjisi Fermi enerjisine eşit olan bir fermiyonun hızıdır.

9. (7.38) bağıntısından, ikinci dereceden yaklaşım altında,

$$\mu = \varepsilon_F \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} (kT/\varepsilon_F)^2 - \frac{\pi^4}{80} (kT/\varepsilon_F)^4 \right\}$$

olduğunu gösteriniz.

10. (7.38) bağıntısından (7.39) bağıntısını türetiniz.

11. Fermi gazında ortalama enerjiyi sıcaklığın dördüncü dereceden terimlerini içerecek biçimde türetiniz.

VIII. BOZON SİSTEMLERİNİN İSTATİSTİKSEL ÖZELLİKLERİ

8.1. Amaç

Dulong ve Petit, oda sıcaklığındaki bir çok katı madde için yaptıkları ilk ölçümlerle, tüm katıların molar öz ısılarının hemen hemen birbirine eşit ve 3R değerinde olduğunu gözlemişlerdir.

Bu sonuç, eşüleşim kuramıyla çok kolay açıklanabilir. Herhangi bir katıda mol başına düşen atom sayısı N_A Avogadro sayısı kadardır. Bu atomların herbiri katı örgü içinde örgü noktaları civarında üç boyutlu basit titreşim hareketi yapar. O halde, N_A tane atomun $3N_A$ serbestlik derecesi vardır. Ayrıca her atomun toplam enerjisi, ötelenme ve titreşim hareketine karşı gelen kinetik ve potansiyel enerjinin toplamı kadardır.

Böylece, $3N_A$ tane serbestlik derecesine karşı gelen ortalama enerji, eşüleşim kuramına göre,

$$\begin{aligned}\bar{E} &= 3N_A\left\{\frac{kT}{2}+\frac{kT}{2}\right\} \\ &= 3N_A kT \\ &= 3RT\end{aligned} \tag{8.1}$$

olacaktır. Buna göre, değişmez hacim altında molar öz ısı,

$$C_\upsilon = 3R \tag{8.2}$$

dir. Bu bağıntı **Dulong** ve **Petit Yasası** olarak bilinir.

Daha sonraki deneylerde, incelenmekte olan maddenin sıcaklığı düşürüldüğü zaman, öz ısının değiştiği gözlendi. Gerçekte tüm katılarda öz ısı sıcaklıkla birlikte azalma eğilimi gösterir ve 0K civarında T^3 ile orantılı olarak değişir.

Bu bölüm de katılarda ısı sığasını katıyı oluşturan atomların, örgü noktaları civarındaki esnek titreşimlerine karşı gelen enerjinin kuantumlandığını gözönüne alarak inceleyeceğiz. Bilindiği gibi, esnek dalgalarda enerji kuantumu **fonon** adını alır ve bir katı sistem, özdeş fononların oluşturduğu ve çoğu kez **fonon gazı** adı verilen bir sistem gibi ele alınır. O halde, uygulanacak olan dağılım fonksiyonu IV. Bölüm de incelediğimiz (4.22) bağıntısı olacaktır:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\varepsilon_i / kT} - 1} \tag{8.3}$$

Bu bağıntıyı, Einstein ve Debye modelleri altında, kullanarak katılarda ısı sığası bağıntısı türetilecek ve hangi koşullar altında deneysel sonuçlarla uyum sağlandığı tartışılacaktır.

IV. Bölüm de gördüğümüz gibi, fononlar taşıdıkkları özellikleri bakımından Bose-Einstein istatistiğine uyarlar.

Ancak bir fonon sisteminde toplam parçacık sayısı korunumlu değildir. Oysa, V hacmindeki bir kap içinde bulunan N tane bozon parçacığının oluşturduğu bir sistemde toplam parçacık sayısı korunumludur. Bu nedenle, böyle bir sistemin dağılım fonksiyonu (4.12) bağıntısı ile verilir:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} - 1} \tag{8.4}$$

Son olarak, herhangi bir tek parçacık enerji durumundaki ortalama parçacık sayısı (8.4) bağıntısı ile verilen ve genelde **bozon gazı** olarak adlandırılan sistemlerin termodinamik nicelikleri bu Bölüm'ün sonuna doğru ele alıncaktır.

8.2. Einstein Modeli

Yalıtkan bir katıyı oluşturan atomlar, gazlardaki durumun aksine, birbirine oldukça yakın oldukları için aralarındaki etkileşmeler tümüyle gözardı edilemezler. Başka bir değişle, katı içindeki atomlar serbestçe hareket edemezler. Yani atomlar, belli örgü noktaları çevresinde titreşim hareketi yaparlar. O halde, katı içindeki N tane atomdan herbiri, V. Bölüm Örnek Çözüm 5 de incelenen basit titreşici gibi ele alınabilir.

N tane atomdan oluşan yalıtkan bir katıda ısı sığasının incelenmesinde Einstein in ileri sürdüğü yaklaşım, N tane atoma karşı gelen N tane titreşicinin frekanslarının aynı olmasıdır. O halde, üç boyutlu yalıtkan bir katıda N tane atom, 3N tane

eşit frekansla titreşen titreşici gibi varsayılabilir. Bir tek titreşicinin üleşim fonksiyonu ξ, (5.68) bağıntısı ile verildiğine göre 3N tane titreşecinin üleşim fonksiyonu,

$$Z=\xi^{3N}=\left[e^{-\theta_E/2T}/(1-e^{-\theta_E/T})\right]^{3N} \tag{8.5}$$

olarak yazılabilir. Burada, sıcaklık boyutunda yazılan,

$$\theta_E=\hbar\omega/k \tag{8.6}$$

niceliğine **Einstein sıcaklığı** adı verilir. O halde, sistemin ortalama enerjisi,

$$\overline{E}=kT^2\frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

bağıntısından,

$$\overline{E}=3Nk\theta_E\left[(1/2)+(e^{\theta_E/T}-1)^{-1}\right] \tag{8.7}$$

bulunur. Ayrıca sistemin değişmez hacim altındaki ısı sığası,

$$C_V=\left(\frac{\partial\overline{E}}{\partial T}\right)_V$$

tanımına göre,

$$C_V=3N_k(\theta_E/T)^2e^{\theta_E/T}\left[e^{\theta_E/T}-1\right]^{-2}$$

olacaktır. Burada, gözönüne alınan katı miktarı bir mol olsun. Bir mol katıda N_A Avogadro sayısı kadar atom olacağı için yukarıdaki bağıntıda $N = N_A$ yazabiliriz. $N_Ak = R$ olduğu için bir mol katının molar öz ısısı,

$$C_\upsilon=3R(\theta_E/T)^2e^{\theta_E/T}\left[e^{\theta_E/T}-1\right]^{-2} \tag{8.8}$$

bulunur.

Herşeyden önce, yüksek sıcaklıklarda yani, $\theta_E/T << 1$ durumunda (8.8) bağıntısının,

$$C_\upsilon = 3R$$

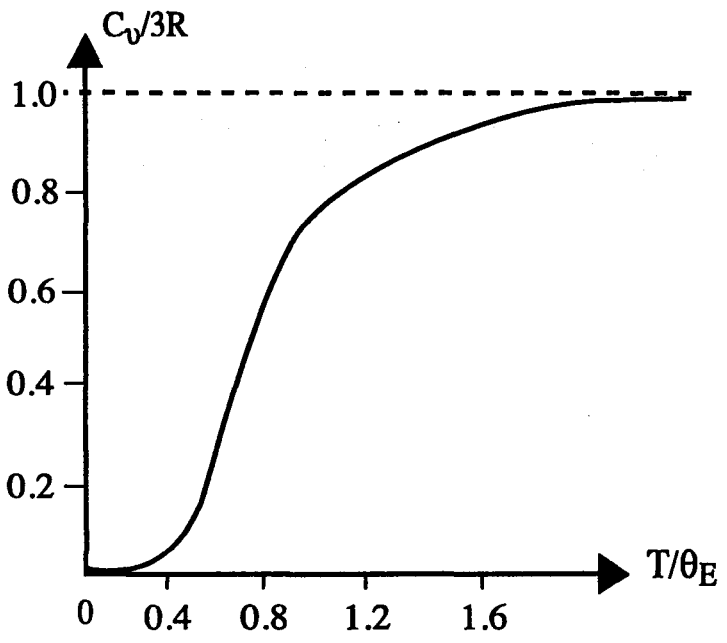
değerine ulaştığını görmekteyiz. Bu ise Dulong ve Petit yasasıdır. Yani Einstein modeli, yüksek sıcaklıklarda, hem Dulong ve Petit yasası, hem de deneysel sonuçlarla uyum içindedir.

Öte yandan (8.8) bağıntısı, düşük sıcaklıklarda yani, $\theta_E/T >> 1$ durumunda,

$$C_\upsilon = 3R(\theta_E/T)^2 e^{\theta_E/T} \qquad (8.9)$$

değerine yaklaşacaktır. Oysa, yalıtkan katı maddelerde, mutlak sıfır civarında, öz ısının sıcaklığa bağlılığı T^3 biçimindedir. Demek ki, Einstein modeli düşük sıcaklıklarda, deneysel sonuçlarla uyuşmamaktadır.

Modelin düşük sıcaklıklardaki sonuçlarla uyuşmamasının başta gelen nedeni, Einstein in katı içindeki esnek dalgaların tümünün aynı titreşim frekansına sahip olduğunu varsaymasıdır. Bununla birlikte, $T\to 0$ giderken, (8.9) bağıntısında üstel fonksiyon, $1/T^2$ den daha çabuk sıfıra gideceği için $C_\upsilon \to 0$ gidecektir. Yani, (8.8) bağıntısı gözönüne alınarak $C_\upsilon/3R$, (T/θ_E) nin fonksiyonu olarak çizilirse, Şekil 8.1 deki gibi bir eğri elde edilir. Şekilden, oldukça yüksek sıcaklıklarda C_υ nün 3R değerine yaklaştığı kolayca görülmektedir.



Şekil 8.1. Einstein modeline göre bir katının ısı sığasının sıcaklığa bağlılığı.

8.3. Debye Modeli

Einstein modelinde, yalıtkan katıyı oluşturan atomların, belli bir potansiyel engeli içinde aynı $\upsilon = \omega/2\pi$ frekansıyla titreşim hareketi yaptığı varsayılmıştı.

Oysa, bir katıda, örgü noktalarına yerleşik atomlardan birinin yerdeğiştirmesine karşı gelen geri çağırıcı kuvvet, onun yakınındaki atomlara da etki edeceği için tüm atomlar aynı υ frekansıyla titreşemezler. Örgü noktalarının titreşimi, tüm atomların birlikte ele alındığı birleşik bir hareket biçimindedir. O halde, atomların yerleşik bulunduğu örgünün bu birleşik hareketi, sürekli ve esnek bir ortamdaki ses dalgalarının hareketine benzetilebilir.

Debye, modelini bu temel ilkeye dayandırarak kurmaya çalışmıştır. Ona göre, yalıtkan bir katı örgü, sürekli ve esnek bir ortamdır. O halde, kenar uzunluğu L olan küp biçimindeki sürekli ve esnek bir ortamda ses dalgalarının, sınır koşulları gözönüne alınarak, kararlı dalga çözümleri,

$$\psi = A\sin(K_x x)\sin(K_y y)\sin(K_z z)$$

dir. Burada,

$$K_x = \frac{\pi n_x}{L}$$
$$K_y = \frac{\pi n_y}{L} \qquad (8.10)$$
$$K_z = \frac{\pi n_z}{L}$$

nicelikleri, $\vec{K}$ dalga vektörünün bileşenleridir ve n_x, n_y, n_z, de 1 den ∞ a kadar değer alan pozitif tam sayılardır.

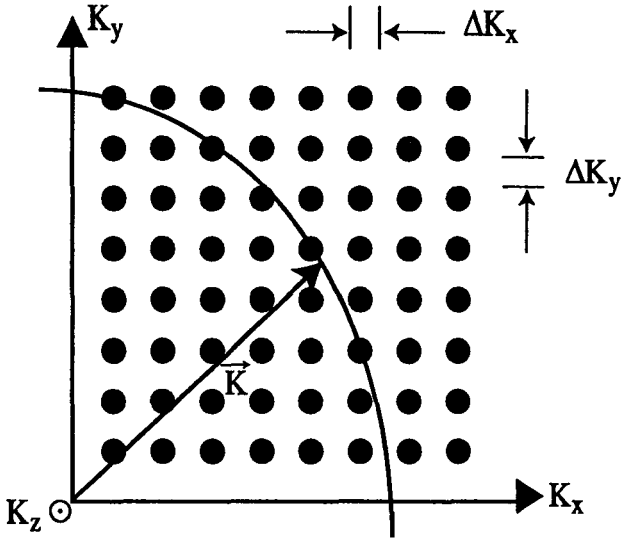
Eğer, yalıtkan katı örgüde N tane atom varsa, $\vec{K}$ dalga vektörünün birbirinden bağımsız N tane değeri olacaktır. Bir ses dalgasında, bir boyuna ve iki tane de enine kutuplanma olduğu için $\vec{K}$ nün N tane değerinden herbirine üç ayrı mod karşı gelecektir. Buna göre N tane atoma toplam olarak 3N tane örgü modu karşı gelir. Bu demektir ki, dalga denkleminin çözümü, $\vec{K}$ nün 3N tane değeriyle uyuşan 3N tane $\upsilon_K = \omega_K/2\pi$ frekansı verecektir.

Öte yandan, örgü titreşimlerine karşı gelen enerjinin kuantumlandığını varsayarsak, her modun enerjisi $h\upsilon_K$ olarak yazılabilir. Böylece yalıtkan katı örgüdeki titreşimler, herbirinin enerjisi $h\upsilon_K$ olan bir fonon gazı olarak ele alınabilir. Böylece, yalıtkan katı örgüdeki termodinamik niceliklerin incelenmesi, fonon gazının incelenmesine indirgenmiş olur.

8.3a. Fononlarda Durum Yoğunluğu

Şimdi, kütleleri birbirinden fazlaca farklı olmayan N tane atomdan oluşan yalıtkan bir katı örgü ele alalım. Bu yalıtkan katı örgü, yukarıda açıklanan debye modeline göre, sürekli ve esnek bir ortama özdeştir. Ayrıca, işlemleri basitleştirmek için, ses dalgalarının her doğrultudaki çizgisel hızlarını birbirine eşit alalım. Bu hız v_o olsun.

Böylece, (8.10) bağıntısı ile verilen K_x, K_y, K_z sayılarının bir takımı, bir fonon moduna karşı gelecektir. O halde, K-uzayında, K_x, K_y, K_z değerlerine karşı gelen her nokta bir fonon moduna karşı gelir, Şekil 8.2.



Şekil 8.2. Fonon modlarını belirleyen K-uzayı.

O halde, dalga vektörünün büyüklüğü K den küçük olan fonon modu sayısı, K-uzayında yarıçapı, K olan küre hacmi içinde kalan nokta sayısı kadar olacaktır.

Ayrıca, (8.10) bağıntısına göre, belli bir K_y ve K_z değeri için, n_x in bir birim değişmesine K_x de $\Delta K_x = \pi/L$ kadarlık bir değişme oluşur. Aynı durum K_y ve K_z için-de geçerlidir. Yani, K_x, K_z nin belli değeri için, n_y nin bir birim değişmesine $\Delta K_y=\pi/L$ ve K_x, K_y nin belli bir değeri için, n_z nin bir birim değişmesine $\Delta K_y = \pi/L$ ve K_x, K_y nin belli bir değeri için, n_z nin bir birim değişmesine $\Delta K_z = \pi/L$ kadar bir değişim karşı gelir. Oysa, $\Delta K_x\, \Delta K_y\, \Delta K_z = \pi^3/L^3$ Şekil 8.3 den görüldüğü gibi K-uzayında her noktanın, merkezine yerleştiği birim hacim elemanıdır. Böylece, dalga vektörlerinin büyüklüğü K den küçük olan fonon modu sayısı,

$$D(K)=\frac{g}{8}\frac{4\pi K^3}{3}\frac{L^3}{\pi^3} \tag{8.11}$$

olacaktır. Burada g=3 tür ve fononlarda çakışma sayısını gösterir. Bağıntının 8 e bölünmesi, K yarıçaplı kürenin yalnızca (1/8) kesiminde yer alan K_x, K_y, K_z değerlerinin geçerli olduğunu göstermektedir. Öyleyse,

$$D(K)=\frac{V}{2\pi^2}K^3 \tag{8.12}$$

dir.

Öte yadan dalga sayıları K ve (K+dK) ya da açısal frekansları ω ve (ω+dω) aralığında yayılan fonon modu sayısı,

$$D(K)dK = D(\omega)d\omega$$

dır. Burada sol taraf, (8.12) den, $(3V/2\pi^2)K^2$ dK dır. O halde,

$$D(\omega)d\omega=\frac{3V}{2\pi^2}K^2dK \tag{8.13}$$

bulunur. Ayrıca, ω=voK olduğu için (8.13) bağıntısından,

$$D(\omega)=\frac{3V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{v_o^3} \tag{8.14}$$

bulunur. Bu bağıntıya **fonon modu yoğunluğu** adı verilir. Sistemde toplam olarak 3 N tane fonon modu olduğu için,

$$3N=\int_o^{\omega_D} D(\omega)d(\omega)$$

$$3N=\frac{3V}{2\pi^2 v_o^3}\int_o^{\omega_D}\omega^2 d\omega$$

$$=\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{\omega_D}{v_o}\right)^3$$

bulunur.

Burada, ω_D ye **Debye frekansı** adı verilir ve fonon modu sayısının, ya da kararlı dalga çözümünün 3N ile sınırlanış olmasına karşı gelir. Böylece Debye frekansı,

$$\omega_D = v_o\left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} \tag{8.15}$$

bulunur. Ya da, (8.14) bağıntısı ω_D cinsinden yazılırsa, fonun modu yoğunluğu,

$$D(\omega) = 9N\frac{\omega^2}{\omega_D^3} \tag{8.16}$$

bulunur.

8.3b. Debye T^3 Yasası

Fonon sisteminin değişmez hacim altındaki ısı sığası,

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V$$

dir. Oysa, sistemin ortalama enerjisi,

$$\bar{E} = \int_o^{\omega_D} D(\omega)\hbar\omega\, n(\omega)d\omega$$

bağıntısından bulunabilir. Burada (8.3) ve (8.16) eşitlikleri kullanılırsa,

$$\bar{E} = \frac{9N\hbar}{\omega_D^3}\int_o^{\omega_D}\frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1} \tag{8.17}$$

yazılır.

Bu integrali oluştururken,

$$\eta = \hbar\omega/kT \tag{8.18}$$

kısaltması yapalım. Buna göre,

$$\bar{E}(\eta)=\frac{9N\hbar}{\omega_D^3}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4\int_o^{\eta_D}\frac{\eta^3 d\eta}{e^{\eta}-1}$$

olacaktır.

(8.18) bağıntısına göre, düşük sıcaklıklarda η_D çok büyük olacağı için yukarıdaki integralin üst sınırı + ∞ olarak değiştirilebilir. Bu durumda,

$$\int_o^{\infty}\frac{\eta^3 d\eta}{e^{\eta}-1}=\pi^4/15$$

olduğu için ortalama enerji,

$$\bar{E}(T)=\frac{3\pi^4}{5}NkT\left(\frac{kT}{\hbar\omega_D}\right)^3 \qquad (8.19)$$

bulunur. Bu bağıntıdaki

$$\theta_D=\frac{\hbar\omega_D}{k} \qquad (8.20)$$

niceliğine **Debye sıcaklığı** adı verilir. Bu değer, (8.19) da kullanılırsa,

$$\bar{E}(T)=\frac{3\pi^4}{5}NkT\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \qquad (8.21)$$

olacaktır. Sonuç olarak bu bağıntı ısı sığası tanımında kullanılırsa,

$$C_V=\frac{12\pi^4}{5}Nk\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \qquad (8.22a)$$

elde edilir.

İncelenen katı madde miktarını bir mol olarak seçersek, Debye modeline göre molar öz ısı,

$$C_\upsilon=3R\left(\frac{4\pi^4}{5}\right)\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \qquad (8.22b)$$

olacaktır. İşte, yeter derecede düşük sıcaklıklarda, deneysel sonuçlarla oldukça uyum içinde olan bu bağıntıya **Debye T_3 yasası** adı verilir.

O halde, birçok metalde değişmez hacim altında ve düşük sıcaklıklarda molar öz ısı, iletim elektronlarının getirdiği katkı ile örgü titreşimlerinin getirdiği katkının toplamı kadardır:

$$C_\upsilon = C_{\upsilon el} + C_{\upsilon t}$$

Burada $C_{\upsilon el}$, iletim elektronlarından kaynaklanan katkıyı belirlemektedir ve Bölüm VII de bulunmuştur. $C_{\upsilon t}$ ise örgü titreşimlerinden kaynaklanan ve (8.22) ile verilen katkıdır. Buna göre,

$$C_\upsilon = 3R\left(\frac{\pi^2}{6}\right)\left(\frac{T}{\theta_F}\right) + 3R\left(\frac{4\pi^4}{5}\right)\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \qquad (8.23)$$

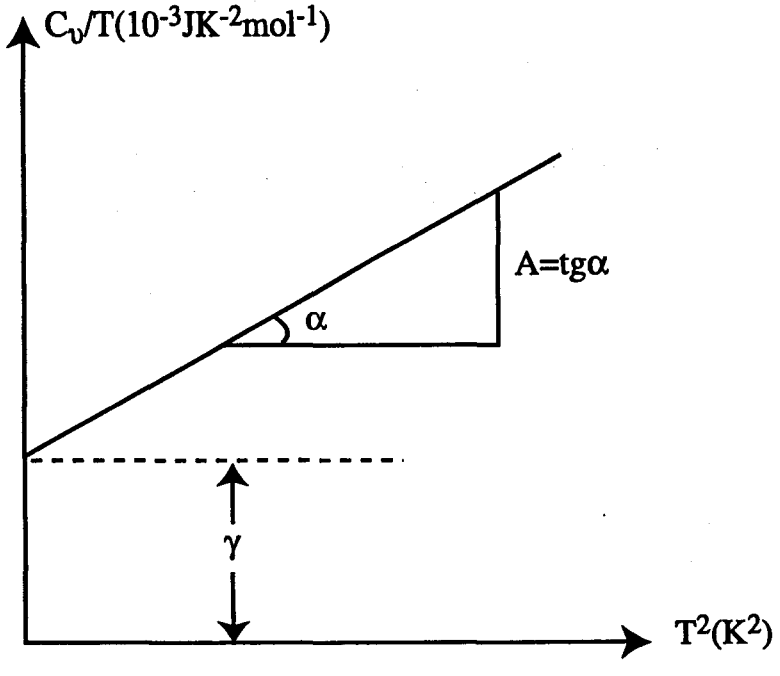
olacaktır. Bu bağıntı,

$$C_\upsilon = \gamma T + AT^3$$

biçiminde yazılabilir. Kuşkusuz γ ve A çarpanları, incelenen maddeden maddeye değişen birer değişmez sayılardır. Deneysel olarak,

$$C_\upsilon / T = \gamma + AT^2 \qquad (8.24)$$

bağıntısı incelenir. Görüldüğü gibi, bu bağıntı T^2 ye göre bir doğru denklemidir. O halde, deneysel olarak elde edilen doğrudan yararlanarak g ve A, onlardan da ısı sığasına ilişkin nicelikler bulunabilir, Şekil 8.3.



Şekil 8.3. (8.24) bağıntısının T^2 ye bağlılığı.

Bazı metaller için deneysel olarak bulunan γ niceliği Çizelge 8.1 de toplanmıştır. Çizelgeden görüldüğü gibi, tüm metallerde θ_D debye sıcaklığı θ_F fermi sıcaklığından çok çok küçüktür.

Çizelge 8.1. Bazı Metallerde Deneysel Olarak Bulunan γ Değerleri.

Metal	γ $(10^{-3}JK^{-2}mol^{-1})$	θ_D (K)	θ_F (10^4K)
Li	1.63	335	5.5
Na	1.38	156	3.4
K	2.06	91.1	2.4
Rb	2.41	55.5	2.1
Cs	3.20	39.5	1.8
Cu	0.695	343	8.2
Ag	0.646	226.2	6.4
Au	0.729	162.4	6.4

8.3c. Fonon Gazının Düşük Sıcaklıklardaki Entropi ve Serbest Enerjisi

Kesim 8.3b de Debye T^3 yasası incelenirken ω_D frekansına bağlı olarak yazılan $\eta_D = \hbar\omega_D/kT$ niceliğinin çok düşük sıcaklıklarda ∞ a ulaşacağını varsaymıştık. O halde, fonon gazında entropi ve serbest enerji gibi termodinamik niceliklerinin düşük sıcaklıklardaki ifadesini bulmak için (8.21) bağıntısından yararlanabiliriz.

a) Entropi

Fonon gazının entiropisi,

$$S = k\{\ln Z + \beta \bar{E}\}$$

bağıntısından bulunabilir. Bağıntıdaki lnZ nin oluşturulması gerekir. Bunun da birçok yolu vardır. Burada kullanacağımız en basit yol ortalama enerji tanımından yararlanmaktır. Enerji ile üleşim fonksiyonu arasında,

$$\bar{E} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

gibi bir ilişki olduğu için,

$$\ln Z = \int_o^T \frac{\bar{E}}{kT^2} dT$$

yazılır. Burada, (8.21) bağıntısı kullanılır ve integral alınırsa,

$$\ln Z = \frac{\pi^4 N}{5}\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \qquad (8.25)$$

bulunur. O halde, entropi için,

$$S = \frac{4\pi^4}{5} Nk\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \qquad (8.26)$$

bağıntısı elde edilir. Yani, katılarda düşük sıcaklıklarda entropi sıcaklığın üçüncü kuvveti ile orantılıdır.

b) Serbest Enerji

Katının düşük sıcaklıklardaki serbest enerjisi,

$$F = \bar{E} - TS$$

bağıntısından kolayca bulunur. Yani, (8.21) ve (8.26) bağıntıları yukarıdaki serbest enerji bağıntısında kullanılırsa,

$$F = -\frac{\pi^4}{5} NkT\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \qquad (8.27)$$

bulunur. Düşük sıcaklıklarda serbest enerji, sıcaklığın dördüncü kuvveti ile orantılıdır.

3.3d. Fonon Gazının Debye Modeline Göre Yüksek Sıcaklıktaki Isı Sığası

Fonon gazında yüksek sıcaklıklardaki ısı sığasını belirleyen bağıntıyı türetmek için, ısı sığası bağıntısında $\bar{E}$ yerine (8.17) bağıntısını kullanabiliriz:

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \int_o^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \tag{8.28}$$

Yüksek sıcaklıklarda, yani $\hbar\omega / kT << 1$ durumunda, yukarıdaki bağıntıda integral içindeki üstel fonksiyon seriye açılır ve ilk iki terimle yetinilirse,

$$C_V = \frac{9Nk}{\omega_D^3} \frac{\partial}{\partial T} \int_o^{\omega_D} T\omega^3 d\omega$$

elde edilir. Burada T ye göre türev alınırsa,

$$C_V = \frac{9Nk}{\omega_D^3} \int_o^{\omega_D} \omega^2 d\omega \tag{8.29}$$

elde edilir. İntegral yalnızca ω ya bağlı olduğu için,

$$C_V = 3Nk$$

bulunur, ya da bir mol katının yüksek sıcaklıklardaki molar öz ısısı,

$$C_\upsilon = 3R \tag{8.30}$$

bulunur. Bu sonuç ise Dulong ve Petit yasasından başka bir şey değildir. Yani, fonon gazında debye modeline göre oluşturulan kurumsal ısı sığası bağıntısı, yüksek sıcaklıklarda tıpkı Einstein modelinde olduğu gibi, Dulong ve Petit yasasına ulaşır. Buna ek olarak Debye modeli, Einstein modelinin aksine, düşük sıcaklıklarda deneysel sonuçlarla uyum içindedir.

8.4. Bozon Gazı

Şimdi V hacmindeki bir kutuda, herbirinin kütlesi m olan N tane bozon parçacığının oluşturduğu bir bozon gazı gözönüne alalım. Bozonların en belirgin özelliklerinden biri, bir tek parçacık enerji durumuna yollanan parçacık sayısında bir sınırlamanın olmadığıdır. Yani, T= 0K sıcaklığında N tane bozonun tümü, sistemin en düşük enerji durumu olan taban enerji durumunda bulunabilir.

Bir bozon gazını niteleyen durum yoğunluğu, VII. Bölüm de fermi gazı için türetilen durum yoğunluğuna benzer şekilde,

$$D(\omega)=\frac{gV}{4\pi^2}(2m/\hbar^2)^{3/2}\varepsilon^{1/2} \tag{8.31}$$

yazılabilir. Burada g, bozon parçacığı için spin çakışma sayısıdır. Yani spini i olan bir bozon için çakışma sayısı g = (2i +1) dir. ε da bir tek parçacık enerji durumunun enerji değeridir. Genellikle, bozon sisteminde endüşük enerji değerine sahip olan taban enerji durumunun enerjisi sıfır alınır. Yani bu incelememizde bozonun taban enerji durumunun enerjisini sıfır alacağız.

Öte yandan, bir bozon gazında herhangi bir tek parçacık enerji durumundaki ortalama parçacık sayısı (8.4) bağıntısı ile verilmektedir. Tek parçacık enerji durumundaki ortalama bozon sayısı negatif olamayacağı için (8.4) bağıntısının paydası daima pozitif olacaktır. Yani, bir bozon gazında,

$$\left\{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}-1\right\}>0 \tag{8.32}$$

olacaktır. Bu demektir ki, bir bozon gazında bir tek parçacık enerji durumunun ε enerjisi, sistemin kimyasal potansiyelinden daima büyüktür, yani

$$\varepsilon>\mu \tag{8.33}$$

dür. Bozon gazında taban enerji durumu için ε=0 seçildiğine göre, yukarıdaki koşulun sağlanması için,

μ = negatif

olmalıdır. Buna göre, **bozon gazında kimyasal potansiyel daima negatif değer alır** diyebiliriz.

Enerjisi ε ve $(\varepsilon+d\varepsilon)$ aralığında yayılan bozon sayısı, bu enerji aralığındaki durum yoğunluğuyla dağılım fonksiyonunun çarpımı kadardır, yani

$$dN = D(\varepsilon)\, n(\varepsilon) d\varepsilon$$

dır. O halde, taban enerji durumunun dışında kalan uyarılmış enerji durumlarındaki ortalama parçacık sayısı,

$$N_u = \int_o^\infty D(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$= \frac{gV}{4\pi^2}(2m/\hbar^2)^{3/2} \int_o^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\varepsilon^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1} \qquad (8.34)$$

olacaktır. Burada, integralin alt sınırının sıfır seçilmesi, taban enerji durumundaki parçacık sayısını işlemlerin dışında tuttuğumuzu göstermektedir. Yani, taban enerji durumundaki ortalama bozon sayısı No ise, bozon gazındaki toplam parçacık sayısı,

$$N = N_o + N_u \qquad (8.35)$$

olacaktır. O halde, herhangi bir T sıcaklığında bozon gazındaki parçacık sayısı,

$$N = N_o + \frac{gV}{4\pi^2}(2m/\hbar^2)^{3/2} \int_o^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\varepsilon^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1} \qquad (8.36)$$

bağıntısından bulunur. Benzer biçimde bozon gazının ortalama enerjisi de

$$\overline{E} = \int_o^\infty D(\varepsilon)n(\varepsilon)d\varepsilon$$

$$= \frac{gV}{4\pi^2}(2m/\hbar^2)^{3/2}\int_o^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}d\varepsilon}{\varepsilon^{(\varepsilon-\mu)/kT}-1} \qquad (8.37)$$

bağıntısıyla verilir.

Bu bağıntılardan aranan ortalama değerleri bulmak için, tek parçacık enerji değerine bağlı olan integrallerin hesaplanması gerekir.

Bu integraller, değerleri kolayca hesaplanabilen gama ve zeta fonksiyonlarının çarpımından oluşur ve

$$I_S = (kT)^{s+1}\Gamma(s+1)\sum_{r=1}^{\infty}\frac{\lambda^m}{r^{s+1}} \qquad (8.38)$$

biçimde yazılabilir, EK 2.4. Burada: $\Gamma(s+1)$ gama fonksiyonu, $\lambda = e^{\mu/kT}$ ve s de (8.36) ile (8.37) bağıntılarındaki ε nun kuvvetini göstermek üzere, ya 1/2 ya da 3/2 dir.

Böylece $s = 1/2$ için,

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}+1\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

olduğundan,

$$I_{1/2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}(kT)^{3/2}\sum_{r=1}^{\infty}\frac{\lambda^r}{r^{3/2}} \qquad (8.39)$$

ve $s = 3/2$ için,

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}+1\right)=\frac{3\sqrt{\pi}}{4}$$

olduğundan da,

$$I_{3/2}=\frac{3\sqrt{\pi}}{4}(kT)^{5/2}\sum_{r=1}^{\infty}\frac{\lambda^r}{r^{5/2}} \tag{8.40}$$

değerleri bulunur.

O halde, bozon gazında ortalama bozon sayısını veren ifadeyi oluşturmak için, (8.36) bağıntısında (8.39) bağıntısı kullanılır. Buna göre,

$$N=N_o+gV(mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2}\sum_{r=1}^{\infty}\frac{e^{r\mu/kT}}{r^{3/2}} \tag{8.41}$$

elde edilir. Benzer şekilde, bozon gazında ortalama enerji, (8.40) bağıntısı (8.37) bağıntısında kullanılarak bulunur:

$$\bar{E}=\frac{3}{2}gV(mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2}kT\sum_{r=1}^{\infty}\frac{e^{r\mu/kT}}{r^{5/2}} \tag{8.42}$$

Bu son iki bağıntıdan, T= 0K sıcaklığında, N= N_o ve $\bar{E}$=0 olduğu kolayca görülmektedir. Ayrıca, tek parçacık enerji durumunun enerji değeri olan ε nu sıfır ve T sıcaklığını da sıfıra yakın bir değerde seçersek, (8.3) bağıntısından, yaklaşık olarak,

$$N_o\cong\frac{1}{e^{-\mu/kT}-1} \tag{8.43}$$

yazabiliriz. Burada üstel fonksiyonu yalnız bırakırsak,

$$e^{-\mu/kT} \cong 1 + 1/N_o \tag{8.44}$$

elde edilir. Bozon gazında, sıcaklık 0K değerine yakın olduğu zaman tek parçacık taban enerji durumundaki bozon sayısı N_o, toplam bozon sayısına yakın bir sayıya ulaşır. Yani (8.44) bağıntısındaki $1/N_o << 1$ dir. Buna göre bozon gazında, düşük sıcaklıklarda,

$$e^{-\mu/kT} \cong 1 \tag{8.45}$$

varsayılabilir. Bu varsayıma göre (8.41) ve (8.42) bağıntılarındaki toplama Riemann zeta fonksiyonuna dönüşür. O halde, Çizelge EK 2.4 de verildiği gibi,

$$\sum_{r=1}^{\infty} \frac{e^{r\mu/kT}}{r^{3/2}} \equiv \xi(3/2) = 2.612 \tag{8.46}$$

ve

$$\sum_{r=1}^{\infty} \frac{e^{r\mu/kT}}{r^{-5/2}} \equiv \xi(5/2) = 1.34 \tag{8.47}$$

dür.

Böylece sıcaklığın düşük olduğu durumlarda, bir bozon gazında ortalama bozon sayısı ve ortalama enerji sırasıyla,

$$N = N_o + 2.612gV(mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2} \tag{8.48}$$

ve

$$\bar{E} = \frac{3kT}{2}(1.34gV)\,(mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2} \tag{8.49}$$

bağıntılarıyla verilir. Böylece, bozon gazının düşük sıcaklıklardaki bazı özelliklerini oluşturabilecek bağıntıları bulmuş olduk. Şimdi bu özelliklerden bir kaçını inceleyelim.

8.4a. Bose-Einstein Yoğunlaşması

T= 0K sıcaklığında bozonların tümünün tek parçacık taban enerji durumunda olabileceklerini biliyoruz. Sıcaklık yükseldikçe bozonlar uyarılmış enerji durumlarına geçebilirler. O halde, bir bozon gazında bozonların tümünün uyarılmış enerji durumlarında bulunabilecekleri bir sıcaklık olabilir. Tanım olarak, bozonların tümünün uyarılmış enerji durumlarında bulunduğu sıcaklığa **Bose sıcaklığı** ya da **Bose-Einstein yoğunlaşma sıcaklığı** denir.

(8.35) ve (8.48) bağıntılarından uyarılmış enerji durumlarındaki toplam bozon sayısı,

$$N_u = 2.612gV(mkT/2\pi\ \hbar^2)^{3/2} \tag{8.50}$$

bağıntısı ile bulunur. Yukardaki tanıma göre, $N_u = N$ olduğu zaman bozon gazının sıcaklığı, Bose sıcaklığıdır. Bunu θ_B ile gösterirsek,

$$N_u = 2.612gV(mk\theta_B/2\pi\ \hbar^2)^{3/2} \tag{8.51}$$

yazılır. Buradan Bose sıcaklığı için,

$$\theta_B = \frac{2\pi\hbar^2}{mk}\left[\frac{N}{2.612gV}\right]^{2/3} \tag{8.52}$$

bağıntısı elde ediliri. O halde, uyarılmış enerji durumlarındaki bozon sayısı, θ_B sıcaklığı cinsinden yazılırsa,

$$N_u = N\left(\frac{T}{\theta_B}\right)^{3/2} \tag{8.53}$$

elde edilir. kuşkusuz, $T = \theta_B$ ise $N_u = N$ dir. Yani, bozonların tümü uyarılmış enerji durumlarındadır. Aksine, $T = 0K$ ise $N_u = 0$ ve toplam bozon sayısı korunduğu için $N_O = N$ dir. Yani, bozonların tümü taban enerji durumundadır.

(8.53) bağıntısını (8.35) bağıntısında kullanarak, taban enerji durumundaki bozon sayısını Bose sıcaklığı cinsinden ifade edebiliriz:

$$N_o = N\left\{1-\left(\frac{T}{\theta_B}\right)^{3/2}\right\} \tag{8.54}$$

Kuşkusuz bu bağıntı Bose sıcaklığının altındaki sıcaklık, yani $T < \theta_B$ için geçerlidir. Gerçekte $T = \theta_B$ ise $N_o=0$ dır. Bağıntıya göre, bozon sisteminin sıcaklığı, θ_B değerinden başlamak üzere, düşürülürse uyarılmış enerji durumlarındaki bozonlar taban enerji durumuna geçerler. Bu demektir ki, sıcaklık düşürüldükçe bozonlar taban enerji durumunda toplanırlar. Buna **Bose-Einstein yoğunlaşması** adı verilir. Bu yoğunlaşma, gerçek uzalsal yoğunlaşma olarak anlaşılmamalıdır. Bu yoğunlaşma bozonların taban enerji durumunda toplanmalarını belirlemektedir.

(8.54) bağıntısından görüldüğü gibi, bozonların tek parçacık taban enerji durumunda toplanmaları, yani Bose-Einstein yoğunlaşmasının büyük olması, için (T/θ_B) niceliğinin küçük olması gerekir. Başka bir değişle, Bose-Einstein yoğunlaşmasından sözetmek için, bozon gazı sıcaklığı T düşük ve Bose sıcaklığı θ_B nin büyük olması gerekir. Oysa, (8.52) eşitliği ile tanımlanan θ_B Bose sıcaklığının büyüklüğünü kontral eden bozon gazına ilişkin iki temel nicelik vardır. Bunlardan birisi, bozonların kütleleri m ve öteki de bozon gazı yoğunluğu (N/V) dir. O halde, θ_B nin büyük olması için m kütlesi küçük, (N/V) yoğunluğu büyük olmalıdır.

8.4b.Düşük Sıcaklıklarda Isı Sığası

(8.49) bağıntısı ile verilen bozon gazının ortalama enerji θ_B Bose sıcaklığı cinsinden yazılırsa,

$$\bar{E}=\frac{3}{2}(0.513NkT)\left(\frac{T}{\theta_B}\right)^{3/2} \tag{8.55}$$

elde ediliri. O halde bir bozon gazında değişmez hacim altında ve $T< \theta_B$ sıcaklığında ısı sığası, $C_V = \partial\bar{E}/\partial T$ tanımından,

$$C_V=\frac{3}{2}(1.283Nk)\left(\frac{T}{\theta_B}\right)^{3/2} \tag{8.56}$$

bulunur. Mol başına düşen öz ısı ise,

$$C_\upsilon=\frac{3}{2}(1.283R)\left(\frac{T}{\theta_B}\right)^{3/2} \tag{8.57}$$

olur. Demek ki, bir bozon gazında $T < \theta_B$ sıcaklığında molar öz ısı, sıcaklığın (3/2) kuvveti ile orantılıdır ve T = 0K sıcaklığında sıfırdır.

8.4c Yüksek Sıcaklıklarda Bozon Gazı

Bundan önceki Kesim de bir bozon gazında, ortalama parçacık sayısı ile ortalama enerjiyi (8.41) ve (8.42) bağıntılarından türetmeye çalıştık ve sıcaklığın düşük olduğu durumlarda, $e^{-\mu/kT} \cong 1$ varsayımını gözönünde tutarak, (8.48) ve (8.49) bağıntılarını bulduk. Bu bağıntılardan yararlanarak türetilen (8.54) bağıntısına göre, $T \geq \theta_B$ için $N_o = 0$ dır. Bu sonuç, (8.44) bağıntısıyla birlikte ele alındığı zaman, $e^{-\mu/kT} >> 1$ bulunur. Bu demektir ki, $T > \theta_B$ olduğu, yani $e^{-\mu/kT} \cong 1$ koşulunun sağlanmadığı bir bozon yazı için (8.48) ve (8.49) bağıntıları geçerli değildir. O halde, $T > \theta_B$ olduğu durumda, bir bozon gazındaki ortalama parçacık sayısı için geçerli olan bağıntı, (8.41) den bulunan,

$$N = gV\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{\mu/kT}\left[1+\frac{e^{\mu/kT}}{2^{3/2}}+\frac{e^{2\mu/kT}}{3^{3/2}}+\cdots\right] \tag{8.58}$$

ve ortalama enerji için geçerli olan da, (8.42) den bulunan,

$$\overline{E} = \frac{3kT}{2}gV\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{\mu/kT}\left[1+\frac{e^{\mu/kT}}{2^{5/2}}+\frac{e^{2\mu/kT}}{3^{5/2}}+\cdots\right] \tag{8.59}$$

dir.

$T > \theta_B$ koşulunu sağlayan yüksek sıcaklıklarda, $e^{-\mu/kT}$ oldukça büyük değer alacağı için, yukarıdaki her iki bağıntıda parantez içinideki $e^{\mu/kT}$ ye bağlı terimler, 1 in yanında çok küçük olurlar. Bu nedenle, yüksek sıcaklıklarda, iyi bir yaklaşımla, ortalama bozon sayısı ve bozon gazının ortalama enerjisi,

$$N = gV(mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2} e^{\mu/kT} \tag{8.60}$$

ve

$$\overline{E} = \frac{3kT}{2}gV\,(mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2} e^{\mu/kT} \tag{8.61}$$

bağıntılarıyla ifade edilebilir.

(8.60) bağıntısı, yüksek sıcaklıklardaki kimyasal potansiyeli tanımlamaya yeter. Yani,

$$e^{\mu/kT} = \frac{N}{gV}(2\pi\hbar^2/mkT)^{3/2} \tag{8.62}$$

dir. Bu bağıntı (8.61) ortalama enerji bağıntısında kullanılırsa,

$$\bar{E} = \frac{3}{2}NkT$$

bulunur. Bu ise ideal gazlardaki ortalama enerji değeridir. Bu sonuca göre, **bir bozon gazı yüksek sıcaklıklarda bir ideal gaz gibi davranır** denilebilir. Yani, bozonlar yüksek sıcaklıklalrda klasik yaklaşım adı verilen **Boltzmann dağılımına** uyarlar.

Öte yandan, bozon gazında, bozon başına düşen ortalama enerji $\bar{\varepsilon}_B = \bar{E}/N$ dir. Burada N ve $\bar{E}$ yerine (8.58) ve (8.59) eşitlikleri kullanılır ve birinci dereceden yaklaşım gözönünde tutulursa,

$$\bar{\varepsilon}_B = \frac{3}{2}kT\left[1 - \frac{e^{\mu/kT}}{2^{5/2}}\right] \tag{8.63a}$$

bulunur. Burada, $e^{\mu/kT}$ için (8.62) bağıntısı kullanırsa,

$$\bar{\varepsilon}_B = \frac{3kT}{2}\left[1 - \frac{1}{2^{5/2}}\frac{N}{gV}(2\pi\hbar^2/mkT)^{3/2}\right] \tag{8.63b}$$

elde edilir. Burada, 3kT/2 niceliği ideal gazlarda, parçacık başına düşen ortalama enerjidir. O halde, bir bozon gazında, bozon başına düşen ortalama enerji, ideal gazlarda parçacık başına düşen ortalama enerjiden daha küçüktür. Bu demektir ki, bir bozon gazında, iki parçacığı bir tek parçacık durumunda bulma olasılığı, ideal gazlarda iki parçacığı bir tek parçacık durumunda bulma olasılığından daha büyüktür. Bu sonuç, Kesim 8.4a da incelediğimiz Bose-Einstein yoğunlaşmasından başka bir şey değildir.

8.5. Örnek Çözümler

1. Bazı Metallerde Debye Sıcaklığı.

Fe, Al ve Ag metalleri için Debye Frekansı, sırasıyla, $61x10^{12}$Hz, $52x10^{12}$Hz, $28x10^{12}$Hz dir. Bu metallerde θ_D Debye sıcaklığını hesaplayınız.

(8.20) bağıntısına göre, Debye sıcaklığı,

$$\theta_D = \hbar\omega_D/k$$

dır. Bağıntıdaki h ve k için EK 2 deki değerler kullanılırsa, aşağıdaki çizelge elde edilir.

Metal	Fe	Al	Ag
θ_D(K)	466	398	211

2. Debye Modeline Göre Fononlarda Entropi.

Debye modelini kullanarak bir fonon gazının yüksek sıcaklıklardaki entropisini ifade edeniz.

Fonon gazının entropisi,

$$S = k\left[\ln Z - \beta\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right]$$

bağıntısından bulunabilir. Burada,

$$\ln Z = \int \frac{\bar{E}}{kT^2}dT$$

olarak yazılır ve $\bar{E}$ yerine (8.17) bağıntısı kullanılırsa,

$$\ln Z = \frac{9N\hbar}{k\omega_D^3}\int_o^T \int_o^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}\frac{dT}{T^2}$$

yazılır. Yüksek sıcaklıklarda, $\hbar\omega/kT << 1$ yaklaşımı altında üstel fonksiyon seriye açılır ve ilk iki terimi ile yetinilirse,

$$\ln Z = \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \int_o^T T^{-1} dT \int_o^{\omega_D} \omega^2 d\omega$$

yazılabilir. Bu bağıntıdan,

$$\ln Z = 3N \ln T$$

bulunur. Öte yandan, yukarıdaki bağıntı kullanılarak,

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -3NkT$$

bulunur. O halde, son iki bağıntı entropi bağıntısında kullanılırsa,

$$S = 3Nk \left[\ln T + 1\right]$$

elde edilir.

3. Grafit.

Grafit, belli bir sıcaklık bölgesinde, iki boyutlu Debye katısı özelliği göstermektedir. Buna göre:

a) ω_D ***ve*** θ_D ***yi belirleyen birer bağıntı türetiniz.***

b) Düşük sıcaklıklarda ısı sığasının T^2 ***ile orantılı olduğunu gösteriniz.***

Grafitin belli bir sıcaklık bölgesinde iki boyutlu Debye katısı özelliği göstermesi demek, grafiti oluşturan atomların bir düzlem içindeki örgü noktaları arasında titreşim hareketi yapması demektir. O halde, öncelikle iki boyutlu fonon gazında durum yoğunluğunu bulmamız gerekir.

Bölüm II de serbest bir parçacığın iki boyutlu bir potansiyel engeli içinde hareket etmesine karşı gelen girilebilir kuantum durumları sayısını,

$$\Omega(E) = \frac{mL^2}{2\pi\hbar^2} E$$

olarak bulmuştuk. Burada, L^2 atomların içinde hareket ettiği düzlemin alanı ve m de bir atomun kütlesidir. Bu harekete karşı gelen kararlı dalganın dalga vektörü $\vec{K}$ ise,

$$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$$

yazılır. Burada $K^2 = K_x^2 + K_y^2$ dir. o halde, K-uzayında girilebilir kuantum durumları sayısı,

$$\Omega(K) = \frac{L^2 K^2}{4\pi}$$

olacaktır. Ayrıca kararlı dalgalarda dalga vektörü ile dalga hızı arasında,

$$\omega = v_o K$$

bağıntısı vardır. O halde, frekans uzayında girilebilir kuantum durumları sayısı,

$$\Omega(\omega) = \frac{L^2 \omega^2}{4\pi v_o^2}$$

olarak ifade edilir. Oysa frekansları ω dan küçük fonon modu yoğunluğu $D(\omega) = \partial\Omega(\omega)/\partial\omega$ olduğundan,

$$D(\omega) = \frac{L^2 \omega}{2\pi v_o^2} \qquad (8.64)$$

bulunur.

a) İki boyutlu Debye katısında, Debye frekansını bulmak için,

$$gN = \int_o^{\omega_D} D(\omega) d\omega$$

bağıntısından yararlanabiliriz. Üç boyutlu Debye katısında olduğu gibi, iki boyutlu Debye katısında da frekansın bir üst limiti olacaktır. Bunu ω_D ile gösterirsek, yukarıdaki bağıntı,

$$gN = \int_o^{\omega_D} D(\omega) d\omega$$

$$= \frac{L^2}{2\pi v_o^2} \int_o^{\omega_D} \omega d\omega$$

yazılır. Buradan da,

$$\omega_D = \frac{2v_o}{L}(\pi g N)^{1/2} \tag{8.65}$$

bulunur. Öte yandan, (8.20) bağıntısına göre Debye sıcaklığı,

$$\theta_D = \hbar\omega_D / k$$

$$= \frac{2\hbar v_o}{kL}(\pi g N)^{1/2} \tag{8.66}$$

bulunur.

b) İki boyutlu Debye Katısında ortalama enerji,

$$\bar{E} = \int D(\omega)\ \hbar\omega n(\omega) d\omega$$

bağıntısından bulunabilir. Burada integral içindeki niceliklerin değerleri gözönüne alınırsa,

$$\bar{E} = \frac{L^2\hbar}{2\pi v_o^2}\int \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}$$

elde edilir. Burada, $\hbar\omega/kT = x$ kısaltması yapılırsa,

$$\bar{E} = \frac{L^2\hbar}{2\pi v_o^2}(kT/\hbar)^3\int_o^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1}$$

yazılır. x sıcaklıkla ters orantılı olduğu için, düşük sıcaklıklarda çok büyük değerler alır. Bu nedenle, yukarıdaki integralde üst sınır ∞ alındı. Riemann zeta fonksiyonu olan bu integralin değeri, EK4 de verildiği gibi 2.404 dür. O halde,

$$\overline{E} = 1.202 \frac{L^2}{\pi v_o^2 \hbar^2} (kT)^3$$

bulunur. Böylece ısı sığası,

$$C_V = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T}$$

$$= 3.606k \frac{L^2}{\pi v_o^2} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^2$$

yazılır. Bu bağıntı ω_D cinsinden yazılırsa,

$$C_V = 14.424 Nkg \left(\frac{kT}{\hbar \omega_D} \right)^2$$

bulunur. Son olarak θ_D Debye sıcaklığı kullanılırsa,

$$C_V = 14.424 Nkg \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \qquad (8.67)$$

bulunur. O halde, iki boyutlu Debye katısında ısı sığası T^2 ile orantılıdır. İki boyutlu Debye katısında g çakışma sayısı 3 dür. Böylece

$$C_V = 43.272 Nk \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2$$

bulunur. Ya da, molar öz ısı,

$$C_\upsilon = 43.272 R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \qquad (8.68)$$

olacaktır.

4. Fonon Gazında Termodinamik Nicelikler.

Üleşim fonksiyonu kavramından yararlanarak bir fonon sisteminin termodinamik niceliklerini oluşturunuz.

Fonon sistemi olarak, N tane örgü noktasına yerleşmiş N tane atomdan oluşan bir katıdaki 3N tane basit titreşicinin oluşturduğu bir sistem göz önüne alalım. Bu sistem, bir T sıcaklığında kanonik dağılım göstersin. O halde, bu sistemi niteleyen üleşim fonksiyonu,

$$Z=\sum_{i=1}^{3N} e^{-\varepsilon_i/kT} \tag{8.69}$$

olacaktır. Burada,

$$\varepsilon_i=(1/2+n_i)\hbar\omega_i \tag{8.70}$$

biçiminde tanımlanan ε_i niceliği, i. tek boyutlu basit titreşicinin enerjisidir. n_i de bu titreşiciyi niteleyene kuantum sayısıdır. Enerji bağıntısındaki $\hbar\omega_i/2$ niceliği daha önceki Bölüm lerde değinildiği gibi, sıfır nokta enerjisidir ve T= 0K sıcaklığında katı içindeki atomların bağlanma enerjisinin bir ölçüsüdür. Eğer atom başına düşen bağlanma enerjisi η ise, N tane atoma karşı gelen bağlanma enerjisi,

$$-N\eta=\frac{\hbar}{2}\sum_{i=1}^{3N}\omega_i$$

yazılabilir. Buna göre, üleşim fonksiyonu,

$$Z=e^{N\eta/kT}\sum_{n_1,\,n_2,\,....} e^{-\hbar\left[\omega_1 n_1+\omega_2 n_2+\cdots+\omega_{3N} n_{3N}\right]/kT}$$

$$=e^{N\eta/kT}\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega_1 n_1/kT}\cdots\sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega_{3N} n_{3N}/kT}$$

yazılır. Burada, toplamanın herbiri bir geometrik seridir. O halde,

$$Z=e^{N\eta/kT}\left[(1-e^{-\hbar\omega_1/kT})^{-1}\ldots(1-e^{-\hbar\omega_{3N}/kT})^{-1}\right]$$

yazılır. Buradan da,

$$\ln Z=\frac{N\eta}{kT}-\sum_{i=1}^{3N}\ln(1-e^{-\hbar\omega_i/kT}) \tag{8.71}$$

elde edilir.

Eğer ω_i frekansları birbirine çok yakın seçilirse $\omega + d\omega$ frekans aralığındaki mod sayısı $D(\omega)d\omega$ olacaktır. Buna göre, yukarıdaki toplama yerine integral yazılabilir. Böylece bir fonon gazında üleşim fonksiyonu için,

$$\ln Z = \frac{N\eta}{kT} - \int_o^\infty \ln(1-e^{-\hbar\omega/kT})D(\omega)d\omega \qquad (8.72)$$

bağıntısı yazılır. Artık bu bağıntıdan yararlanarak bir fonon gazının tüm termodinamik nicelikleri türetilebilir. Örneğin, fonon gazının ortalama enerjisi,

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$= -N\eta + \int_o^\infty \frac{\hbar\omega D(\omega)d\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}$$

bulunur. Ya da, sistemin değişmez hacim altındaki ısı sığası için,

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V$$

$$= k\int_o^\infty \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT}-1)^2} D(\omega)d\omega$$

bağıntısı türetilebilir. Yüksek sıcaklıklarda $\hbar\omega/kT << 1$ olduğu için üstel fonksiyon seriye açılar ve ilk iki terimle yetinilirse,

$$C_V = k\int_o^\infty D(\omega)d\omega$$

bulunur. Buradaki integral toplam mod sayası olan 3N e eşittir. O halde, yüksek sıcaklıklarda C_V = 3Nk bulunur ki bu da Dulong ve Petit yasasından başka birşey değildir.

5. Sıfır Spinli Bozonlarda Kimyasal Potansiyel.

Herbirinin spini sıfır olan sekiz tane bozondan oluşan bir sistem gözönüne alalım. Bozonları, bu sistemin enerji durumlarına, a) T= 0K, b) $T<\theta_B$, c) $T>\theta_B$ koşullarında yerleştiriniz. Her durum için kimyasal potansiyeli tartışınız.

Bozon sisteminin enerji durumları Şekil 8.4 deki gibi olsun. Yani, tek parçacık taban enerji değeri $\varepsilon = 0$ olsun.

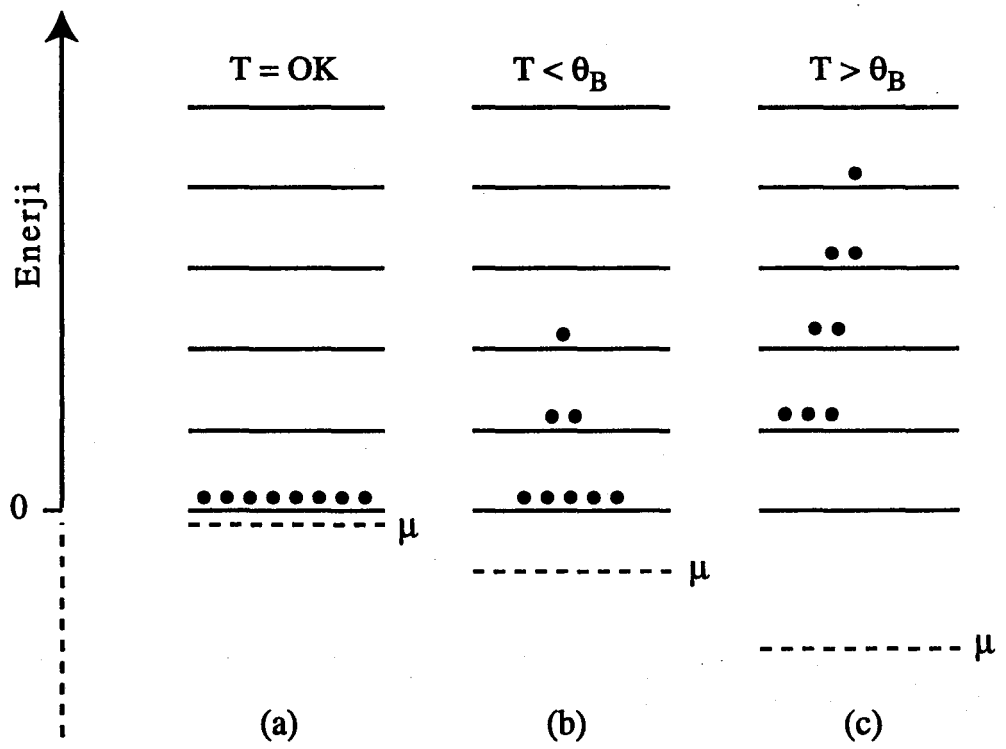
T = 0K sıcaklığında bozonların tüm taban enerji durumunda olacaktır. Böylece, (8.44) bağıntısına göre,

$$e^{-\mu/kT} \cong 1 + (1/8) \cong 1.125$$

ve buradan da,

$$\mu = -kT\ln(1.125)$$

bulunur. T = 0K seçildiği için $\mu = 0$ dır. Yani T = 0K sıcaklığında, kimyasal potansiyel, taban enerji değerine eşittir. Şekil 8.4a.



Şekil 8.4 Sıfır spinli Bozonların enerji düzeylerine yerleşimi.

Şekil 8.4b de sistemin sıcaklığı, θ_B Bose sıcaklığına ulaşamadığı için bozonların bir kesimi tek parçacık taban enerji durumunda ve bir kesimi de uyarılmış tek parçacık enerji durumundadır. Bu durumda, (8.44) bağıntısına göre kimyasal potansiyel,

$$\mu = -kT\ln\left(1+\frac{1}{N_o'}\right)$$

gibi bir değer alacaktır. Burada $N'_o < 8$ ve $T \neq OK$ olduğu için kimyasal potansiyel daha negatif bir değer alacaktır. Yani, bu durumda kimyasal potansiyel, tek parçacık enerji değerinden biraz küçüktür, Şekil 8.5b.

Sistemin sıcaklığı, θ_B Bose sıcaklığını aştığı zaman, ideal olarak, bozonların tümü uyarılmış enerji durumlarında olacaklar, yani taban enerji durumundaki bozon sayısı N_o sıfıra yaklaşacaktır. Bu durumda, (8.44) bağıntısının sağlanması için kimyasal potansiyelin daha negatif bir sayı olması gerekir, Şekil 8.4c.

8.6. Bölüm Sonu Sorular.

1. Kütlesi $m = 6.65 \times 10^{-27}$ kg ve spini sıfır olan bozonların oluşturduğu bozon gazının derişimi $N/V = 10^{26}$ m^{-3} dür.

a) Bose sıcaklığı θ_B kaç K dir?

b) $T = 0.2\theta_B$ iken taban enerji durumundaki bozon sayısının toplam sayıya oranı kaçtır?

2. $T = 3\theta_B$ sıcaklığındaki bir bozon gazında kimyasal potaniyel $\mu = -2.6\theta_B$ dir. Tek parçacık enerji durumunun enerjisini belirleyen $\varepsilon/k\theta_B$ nin: 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 değerlerine karşı gelen ortalama bozon sayısını bulunuz.

3. Bir bozon gazında, taban enerji durumundaki bozon sayısının, uyarılmış enerji durumlarındaki bozon sayısına eşit olması için bozon gazının sıcaklığı kaç θ_B dir?

4. Spini sıfır, kütlesi $m = 6.65 \times 10^{-27}$ kg olan ^4He atomlarından oluşan bir mol bozon gazı, hacmi $V = 0.0224$ m^3 olan küp biçimindeki bir kap içinde bulunuyor.

a) Bose sıcaklığını bulunuz.

b) $T = 10^{-4}$ K sıcaklığındaki kimyasal potansiyeli bulunuz.

c) $n_x = n_y = n_z = 1$ ve $n_x = 2$, $n_y = n_z = 1$ olan tek parçacık enerji durumlarının enerjilerini bulunuz.

d) $T = 10^{-4}$ K sıcaklığında yukarıda anılan enerji durumlarındaki bozon sayısı oranı nedir? Bolzmann dağılım fonksiyonu kullanılsaydı bu oran ne olurdu?

5. Bir bozon gazının entropisini $T<\theta_B$ koşulunu gözönüne alarak türetiniz.

6. Bir bozon gazında düşük sıcaklıklardaki serbest enerjinin,

$$F = -0.513NkT(T/\theta_B)^{3/2}$$

olduğunu gösteriniz. Buna bağlı olarak basıncı bulunuz

7. Bir bozon gazında Gibbs enerjisinin,

$$G = -\frac{gV}{6\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}-1}$$

bağıntısı ile verilebileceğini gösteriniz :

8. Yedinci sorunun sonucunu kullanarak bozon gazının basıncını ifade ediniz. Bulduğunuz sonuç altıncı sorunun sonucu ile uyuşuyor mu?

9. m kütleli özdeş bozonların oluşturduğu bir bozon gazında durum yoğunluğunu çizgisel hıza bağlı olarak türetiniz.

10. Hacmi V, sıcaklığı T olan bir fonon gazında, birim hacimdeki ortalama fonon başına düşen ortalama enerjiyi sıcaklık cinsinden ifade ediniz.

IX. FOTON GAZI VE SİYAH CİSİM IŞIMASI

9.1. Amaç

Bu Bölüm, üçüncü Bölüm de Planck dağılım fonksiyonu olarak bulduğumuz,

$$\bar{n}(\omega)=\frac{1}{e^{\hbar\omega/kT}-1} \tag{9.1}$$

bağıntısına uyan fotonların bazı fiziksel özelliklerini incelemeye ayrılmıştır. İncelemeyi sürmeden önce fotonların bazı temel özelliklerini sıralayalım.

i) Fotonlar, spini 1 olan bozon parçacıklarıdır. Fononların tersine, çakışma sayısı g=2 dir. Bu çakışma sayısı, saat ibreleri yönü ile saat ibrelerinin ters yönünde dairesel kutuplanmaya karşı gelmektedir. Bunun nedeni, ışık hızına sahip bir parçacığın hareketinin, eylemsizlik gözlem sistemlerine göre hep aynı olmasıdır.

ii) Fotonlar bozon parçacıkları oldukları için verilen belli bir enerji durumundaki foton sayısında bir kısıtlama yoktur.

iii) Bozon sisteminin aksine bir foton sisteminde toplam parçacık sayısının korunumlu olması aranmaz. Çünkü, oyuk içinde fotonlar, oyuk duvarları tarafından sürekli olarak soğurulur ve yeniden salınırlar. O halde, bir oyuk içindeki foton sayısı korunumlu değildir ve duvarların sıcaklığına bağlı olarak değişir.

iv) Bazı cisimler, yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldıkları zaman akkor duruma gelirler. Bu akkorluk, **ısıl ışıma** (thermal radiation) adını alır. Cisimlerin bu tür ısıl ışımaları, cisim içindeki atom ve elektronların gelişigüzel ısıl hareketlerinden kaynaklanmaktadır. Isıl ışıma cismin yüzeyine ulaşmadan önce atom ve elektronlar tarafından bir çok kez soğurulur ve salınır. Sonunda ısıl denge kurulur.

İçinde ısıl ışıma oluşan bir cismin yüzeyinden bu ışımanın yalnızca bir kesimi dışarı salınır. Ayrıca, bir cismin yüzeyine dışarıdan gelen ısıl ışımanın da yalnızca bir kesimi yüzey tarafından soğurulur ve geri kalan yansır. Ancak, bir cismin yüzeyinin soğurduğu ısıl ışıma saldığı ısıl ışımaya eşittir.

Son derece iyi bir soğurucu ve aynı zamanda iyi bir salıcı yüzeye sahip olan bir cisme **siyah cisim** denir. Siyah cisim olarak, çoğu kez, içi boş ve duvarlarından birinin üzerine küçük bir delik açılmış küp biçiminde bir kutu alınır. Bu durumda duvarları T kelvin sıcaklığında tutulan kutunun içinde oluşan ısıl ışıma bir foton gazı olarak ele alınabilir. Bu nedenle, **siyah cisim ışıması** ya da **oyuk ışıması** eş anlamlı olarak kullanılır.

9.2. Foton Modu Yoğunluğu

Şimdi, T sıcaklığında bir oyuk içindeki elektromagnetik ışımanın, oyuğun duvarları ile ısıl dengede olduğunu varsayalım. Bu elektromagnetik ışıma bir **foton gazı** olarak ele alınabilir. Foton gazında enerji dağılımı, (9.1) ile verilen Planck dağılım fonksiyonu yardımı ile bulunabilir. Ancak, enerji dağılımını bulmak için foton modlarının yoğunluğunu saptamak gerekir. Bölüm VIII de incelendiği gibi, dalga vektörleri, K ve K+dK aralığında yayılan fonon modu sayısı, (8.11) bağıntısına göre,

$$D(K)=\frac{gV}{6\pi^2}K^3$$

idi. Fononlarla fotonlar, aynı dağılım fonksiyonuna uydukları için, dalga vektörleri K ve K+dK aralığında yayılan foton modu yoğunluğu, yukarıdaki bağıntıda g =2 alarak bulunan sayı kadar olacaktır. Yani,

$$D(K)=\frac{V}{3\pi^2}K^3 \qquad (9.2)$$

dür. O halde, frekansları ω ve ω + dω aralığında yayılan foton modu sayısı,

$$D(\omega)\,d\omega = D(K)dK \qquad (9.3)$$

bağıntısından bulunur. Fotonlar için ω=cK olduğundan,

$$D(\omega) = V\omega^2 / \pi^2 c^3 \qquad (9.4)$$

bağıntısına ulaşılır.

9.3. Planck Işıma Yasası

Şimdi, duvarları T sıcaklığında olan V hacmindeki bir kabın içinde ısıl denge durumuna ulaşmış bir foton gazını ele alalım ve toplam enerjiyi oluşturmaya çalışalım.

Oyuk içinde frekansları ω ve ω + dω aralığında yayılan fotonların enerjisi,

$$E(\omega)\,d\omega = \hbar\omega\,\bar{n}(\omega)\,D(\omega)\,d(\omega) \tag{9.5}$$

bağıntısından bulunur. Burada, $\bar{n}(\omega)$ ve D(ω) nicelikleri için (9.1) ve (9.4) bağıntıları kullanılırsa,

$$E(\omega)d\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\,\frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1} \tag{9.6}$$

bulunur. O halde, birimi hacimdeki enerji ya da, **enerji yoğunluğu** olarak tanımlanan

$$\varepsilon(\omega)d\omega = \frac{1}{\pi^2 c^3}\,\frac{\hbar\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1} \tag{9.7}$$

bağıntısına, **Planck ışıma yasası** ya da **siyah cisim ışıması** denir ve belli bir T sıcaklığında ω ya göre değişimi Şekil 9.1 de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi değişmez bir T sıcaklığındaki foton gazının enerji yoğunluğu, belli bir frekans değerinde maksimumdur. Bu değere karşı gelen frekans $\partial\varepsilon(\omega)/\partial\omega = 0$ eşitliğinden kolayca bulunabilir. Gerçekte (9.7) bağıntısından enerjinin en büyük değer aldığı frekans,

$$\left[1-e^{-\hbar\omega_m/kT}\right] = \hbar\omega_m/3kT$$

bağıntısını sağlayan ω_m dir. Sayısal olarak doğrulanan bu bağıntıdan,

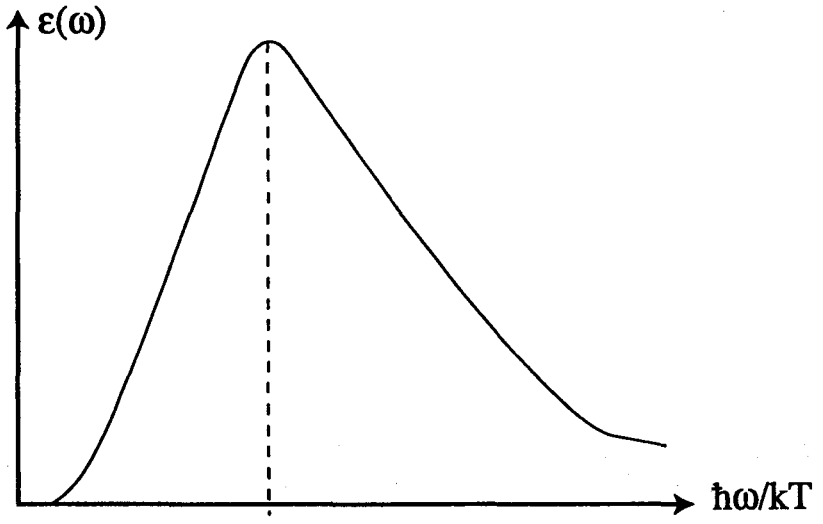
$$\frac{\hbar\omega_m}{kT} = 2.82 \tag{9.8}$$

sonucu bulunur.

Bu sonuç şöyle yorumlanabilir. Bir foton gazında enerji yoğunluğunun en büyük değere ulaştığı T_1 ve T_2 gibi iki farklı sıcaklıkla uyuşan frekanslar, sırasıyla, ω_{1m} ve ω_{2m} ise,

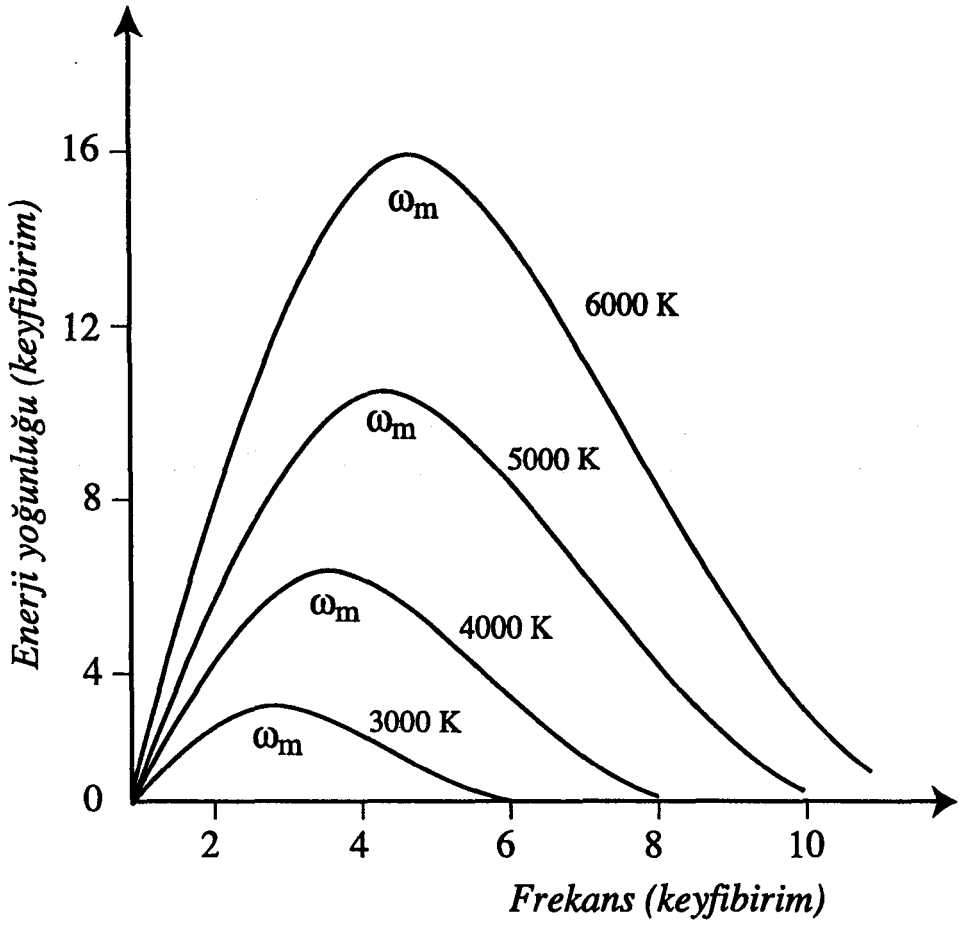
$$\frac{\omega_{1m}}{T_1} = \frac{\omega_{2m}}{T_2} = \alpha = 3.70 \text{x} 10^{11} \left(s^{-1} K^{-1} \right) \tag{9.9}$$

dır. Bu bağıntı **Wien yerdeğiştirme ilkesi** olarak bilinir. Yani, siyah cisim ışımasında fotonların maksimum frekansı sıcaklıkla doğrudan orantılır. α ise **Wien yerdeğiştirme çarpanı** adını alır.



Şekil 9.1. Enerji yoğunluğunun (ħω/kT) ye bağlılığı.

(9.9) bağıntısına göre, foton gazının içinde bulunduğu kabın duvarlarının sıcaklığı yükseldikçe, enerji yoğunluğunun en büyük değere ulaştığı ω_m frekansı da yüksek frekanslara doğru kayar. Sıcaklığın bazı değerleri için enerji yoğunluğunun frekansa göre değişimi Şekil 9.2 de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, sıcaklık yükseldikçe ω_m de frekansın artan bölgesine doğru kaymaktadır.



Şekil 9.2. Enerji yoğunluğunun frekansa bağlılığı.

Ayrıca, (9.7) bağıntısı ile verilen enerji yoğunluğu sıcaklığa göre de incelenebilir.

i) $\hbar\omega/kT<<1$, yani sistemin sıcaklığı çok yüksek olsun. Bu durumda (9.7) bağıntısındaki üstel fonksiyon seriye açılır ve ilk iki terimle yetinilirse,

$$\varepsilon(\omega) = kT\frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \tag{9.10}$$

bağıntısı elde edilir. Yani, **yüksek sıcaklıklarda** ya da **düşük frekanslarda** fotonların enerji yoğunluğu, frekansının karesi ve sıcaklığın kendisi ile doğrudan orantılıdır.

Rayleigh-Jeans ışıma bağıntısı olarak anılan bu bağıntı, kuantum mekaniğinden önceki yıllarda, elektromagnetik ışımaya karşı gelen dalgaları klasik parçacıklar olarak ele alan Rayleigh ve Jeans tarafından oluşturulmuş bağıntıya özdeştir. Bu bağıntı, düşük frekanslarda deneysel sonuçlarla uyum içinde olmasına karşın yüksek frekanslarda deneysel sonuçlarla uyuşmaktadır. Kuşkusuz, (9.10) bağıntısından da görüldüğü gibi, yüksek frekanslarda enerji yoğunluğu sonsuz değere ulaşacaktır. Oysa durum Şekil (9.1) den görüldüğü gibi gerçeğe uymamaktadır.

ii) $\hbar\omega/kT>>1$, yani sistemin sıcaklığı çok düşük olsun. Bu durumda, (9.7) bağıntısının paydasındaki üstel terim yanında 1 atılırsa,

$$\varepsilon(\omega)=\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}e^{-\hbar\omega/kT} \tag{9.11}$$

bulunur. **Wien yasası** olarak bilinen bu bağıntı da yine kuantum kuramından önceki yıllarda Wien tarafından oluşturulmuş bir bağıntıdır ve kuşkusuz Wien de Rayleigh-Jeans gibi elektromagnetik ışımayı klasik parçacık olarak ele almıştır. Wien yasası deneysel sonuçlarla, **düşük sıcaklık, yüksek frekanslarda** uyuşmasına karşın **yüksek sıcaklık, düşük frekanslarda** uyuşmaz.

Şimdi yeniden (9.7) bağıntısına dönelim ve foton gazının toplam enerji yoğunluğunu bulmaya çalışalım. Bu bağıntıda $x = \hbar\omega/kT$ alınırsa,

$$U(\omega)=\frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4\int_0^\infty\frac{x^3dx}{e^x-1}$$

elde edilir. Burada, integral Çizelge EK 2.5 de verildiği gibi $\pi^4/15$ olduğu için, foton gazının belli bir T sıcaklığında tüm frekanslara karşı gelen enerji yoğunluğu,

$$U(\omega)=\frac{\pi^2\hbar}{15c^3}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \tag{9.12}$$

bulunur.

O halde, duvarlarının sıcaklığı T olan bir kap içinde birim hacimdeki toplam ışıma enerjisi ya da enerji yoğunluğu sıcaklığın dördüncü kuvveti ile orantılıdır. Yani,

$$U(T) = a\,T^4$$

$$= 7.56\text{x}10^{-16}\,T^4\ (\text{J m}^{-3}) \tag{9.13}$$

dür. Burada,

$$a = \pi^2 k^4/15c^3\hbar^3 \tag{9.14}$$

kısaltması yapıldı.

Şekil 9.2 ye göre birim hacimdeki ışıma enerji, $\varepsilon(\omega)$ eğrisinin altında kalan alana eşittir. O halde, sıcaklık yükseldikçe eğri altında kalan alan da büyüyecektir.

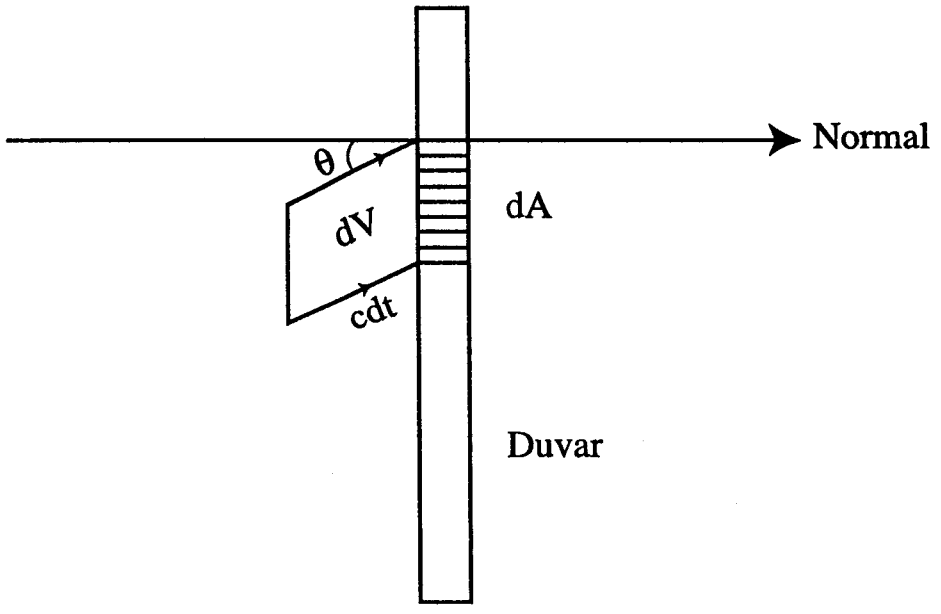
9.4. Foton Enerji Akısı

Şimdi, V hacminde ve T sıcaklığında bir oyuk ele alalım. Bu oyuğun duvarlarından birinde açılan küçük bir delikten dışarı akan foton enerjisini inceleyelim.

Tanım olarak, delik arasından birim alandan birim zamanda akan foton enerjisine **foton enerji akısı** denir. Bunu $j(\omega)$ ile gösterelim. Şekil 9.3 de görüldüğü gibi, duvarlardan birine açılan dA alanlı delik üzerinde $d\Omega$ katı açısı altında gelen fotonların bu yüzeye aktardıkları enerjiye karşı gelen foton enerji akısı,

$$j(\omega)d\omega = \frac{1}{dAdt}\varepsilon(\omega)d\omega dV\frac{d\Omega}{4\pi} \tag{9.15}$$

bağıntısı ile ifade edilir. Burada, dV hacim elemanı dA yüzeyine düşen fotonların kapladığı hacme karşı gelir ve Şekil 9.3 den görüldüğü gibi,



Şekil 9.3. Bir oyuğun duvarlarından birindeki foton enerji akısı.

$$dV = c\,dt\cos\theta\,dA \tag{9.16}$$

dır. $d\Omega$ katı açısının 4π ye bölünmesinin nedeni değişik doğrultularda gelen fotonları gözönünde tutmak içindir ve polar koordinat sisteminde, θ ve ϕ polar açılar olmak üzere,

$$d\Omega = \sin\theta\,d\theta\,d\phi \tag{9.17}$$

dir. Bağıntıdaki $\varepsilon(\omega)\,d\omega$ ise enerji yoğunluğudur ve (9.7) denklemi ile verilmektedir.

O halde, frekansları ω ve $\omega + d\omega$ aralığında yayılan foton enerji akısı,

$$j(\omega)d\omega = \frac{\hbar}{4\pi^3c^2}\,\frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}\cos\theta\sin\theta\,d\theta\,d\phi \tag{9.18}$$

olarak yazılır. Böylece, açılan deliğin alanından birim zamanda geçen fotonların enerji akısı, yukarıdaki bağıntının integralinden bulunur. Yani toplam akı $J(\omega)$ ile gösterilirse,

$$\begin{aligned} J(\omega) &= \int j(\omega)d\omega \\ &= \frac{\hbar}{4\pi^3c^2}\int_o^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}\int_o^{\pi/2}\cos\theta\sin\theta\,d\theta\int_o^{2\pi}d\phi \end{aligned} \tag{9.19}$$

yazılır. Burada integralin bilinen değerleri kullanılırsa toplam akı, sıcaklığa bağlı olarak,

$$J(T) = \frac{\pi^2\hbar}{60c^2}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \tag{9.20}$$

bulunur. Enerji akısı, tıpkı enerji yoğunluğu gibi, sıcaklığın dördüncü kuvveti ile orantılıdır. **Stefan Yasası** olarak bilinen bu bağıntı,

$$J(T) = \sigma\,T^4 \tag{9.21}$$

biçiminde yazılır ve orantı katsayısı,

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 c^2 \hbar^3} = 5.67 \text{x} 10^{-8} (\text{Jm}^{-2}\text{K}^{-4}\text{s}^{-1}) \tag{9.22}$$

da **Stefan çarpanı** adını alır.

Gerçekte (9.20) bağıntısı, siyah cisim yüzeyinde birim zamanda, birim alandan salınan (yayınlanan) enerjiyi göstermektedir. Oysa, (9.12) bağıntısı, bir oyuk içindeki foton enerji yoğunluğunu, yani ısıl ışıma yoğunluğunu vermektedir. Bu iki bağıntı karşılaştırıldığı zaman, siyah cisim olarak alınan kabın bir duvarında açılan delikten dışarı akan enerji akısı, oyuk içinde oluşan enerji yoğunluğu ile orantılıdır. Yani,

$$J(T) = \alpha U(T) \tag{9.23}$$

dir. Burada orantı katsayı α,

$$\begin{aligned} \alpha &= J(T) / U(T) \\ &= \sigma / a \\ &= c/4 \end{aligned} \tag{9.24}$$

dür. Burada σ ve a, sırasıyla, (9.22) ve (9.14) eşitlikleri ile verilmektedir.

Başka bir değişle, U(T), T sıcaklığındaki bir ısı deposu ile çevrelenmiş bir oyuğun içinde oluşan ısıl ışıma yoğunluğudur. Oysa J(T), bu oyuğun, birim alandan birim zamanda, saldığı enerji miktarıdır. Bu nedenle; J(T), U(T) ile orantılı olacaktır.

9.5. Foton Gazında Termodinamik Nicelikler

V. Bölüm, Örnek Çözüm 8 de bir bozon sisteminin üleşim fonksiyonunu türetmiştik. Fotonlar, kimyasal potansiyeli sıfır (μ=0) olan bozon parçacıkları gibi davrandıkları için bir foton gazını niteleyen üleşim fonksiyonu, (5.95) bağıntısında μ=0 alınarak bulunur:

$$\ln Z = -\sum_r \ln(1 - e^{-\varepsilon_r / kT}) \tag{9.25}$$

Burada $\varepsilon_r = \hbar\omega_r$, r kuantum durumundaki bir fotonun enerjisidir. Yukarıdaki toplama yerine integral yazılırsa,

$$\ln Z = -\int_o^\infty \ln(1 - e^{-\hbar\omega / kT}) D(\omega) d\omega$$

elde edilir. Burada, D(ω) durum yoğunluğudur ve (9.4) bağıntısı ile verilmektedir. O halde,

$$\ln Z = -\frac{V}{\pi^2 c^3}\int_o^\infty \ln(1-e^{-\hbar\omega/kT})\omega^2 d\omega \tag{9.26}$$

yazılır. Burada,

$$x = \hbar\omega/kT \tag{9.27}$$

kısaltması yapılırsa,

$$\ln Z = -\frac{V}{\pi^2 c^3}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3 \int_o^\infty \ln(1-e^{-x})x^2 dx$$

bağıntısı elde edilir. Burada,

$$\int_o^\infty \ln(1-e^{-x})x^2 dx = -\frac{1}{3}\int_o^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = -\pi^4/45$$

olduğu için,

$$\ln Z = \frac{\pi^2 V}{45}(kT/\hbar c)^3 \tag{9.28}$$

bulunur. Burada (9.14) bağıntısı ile verilen a niceliği kullanılırsa,

$$\ln Z = \frac{aV}{3k}T^3 \tag{9.29}$$

elde edilir.

Böylece, duvarlarının sıcaklığı T olan bir oyuk içindeki foton gazınının termodinamik niceliklerini oluşturmak için gerekli olan bağıntıyı türetmiş olduk. Şimdi, bu bağıntıyı kullanarak foton gazının, enerji, entropi, basınç gibi termodinamik niceliklerini türetelim.

a) Ortalama Enerji

Foton gazının ortalama enerjisi,

$$\bar{E} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

bağıntısından,

$$\bar{E} = a\,V\,T^4 \tag{9.30}$$

bulunur. Ortalama enerji foton gazının sıcaklığının dördüncü kuvveti ile orantılıdır.

b) Serbest Enerji

Serbest enerji,

$F = -kT\ln Z$

bağıntısıyla tanımlandığı için,

$$F = -\frac{a}{3}VT^4 \tag{9.31}$$

olarak bulunur.

c) Isı Sığası

Değişmez hacim altındaki ısı sığası,

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$$

bağıntısı ile verilmektedir. O halde,

$$Cv = 4aVT^3 \tag{9.32}$$

olacaktır.

d) Entropi

Foton gazının entropisi,

$S = k\,(\ln Z + \bar{E}/kT)$

bağıntısından bulunailir:

$$S = \frac{4a}{3}VT^3 \tag{9.33}$$

e) Basınç

Fotonların oyuğun duvarlarında oluşturduğu ortalama basınç,

$$P = kT\frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

bağıntısından bulunabilir.

$$P = \frac{a}{3} T^4 \tag{9.34}$$

dür.

Ayrıca, birim hacimdeki ortalama enerji, (9.30) bağıntısına göre,

$$\bar{\varepsilon} = \bar{E}/V = aT^4$$

olduğu için,

$$P = \frac{\bar{\varepsilon}}{3}$$

bulunur.

9.6. Örnek Çözümler

1. λ ve υ ye Göre Foton Modu Yoğunluğu.

(9.4) bağıntısı ile verilen foton modu yoğunluğunu fotonların dalgaboyu λ ve çizgisel frekansı υ cinsinden ifade ediniz.

Foton modu yoğunluğunun ω ya bağlı olarak değeri,

$$D(\omega) = V\omega^2/\pi^2 c^3$$

idi.

Frekansları ω ve ω + dω aralığında yayılan foton modu sayısı D(ω)dω dır. Ayrıca dalgaboyları λ ve λ + dλ aralığında yayılan foton modu sayısı D(λ) dλ dır. Bu iki sayı birbirine eşit olduğu için,

$$D(\omega)\, d\omega = -D(\lambda)\, d\lambda$$

olacaktır. Burada, $\lambda = 2\pi c/\omega$ olduğu için bağıntının sağ tarafına negatif işareti konmuştur. Bu bağıntı mutlak değer olarak yazılırsa

$$|D(\omega)\, d\omega| = |D(\lambda) d\lambda| \tag{9.36}$$

yazılır.

O halde, aranan bağıntı,

$$D(\lambda) = D(\omega)\left|\frac{d\omega}{d\lambda}\right| \qquad (9.37)$$

ifadesinden bulunabilir. O halde, D(ω) ifadesinde ω yerine λ cinsinden değeri yazılırsa,

$$D(\omega) = \frac{4V}{c\lambda^2}$$

bulunur. Ayrıca,

$$\left|\frac{d\omega}{d\lambda}\right| = \frac{2\pi c}{\lambda^2}$$

dir. O halde, bu değerler, (9.37) bağıntısında kullanılırsa, foton modu yoğunluğunun λ cinsinden değeri,

$$D(\lambda) = \frac{8\pi V}{\lambda^4} \qquad (9.38)$$

bulunur.

Foton modu yoğunluğunu υ cinsinden ifade etmek içini, (9.36) bağıntısına benzer biçiminde,

$$D(\upsilon)\, d\upsilon = D(\omega)\, d\omega \qquad (9.39)$$

yazılır ve D(ω) da ω yerine υ cinsinden değeri konur. O halde, $\omega = 2\pi\upsilon$ olduğu için,

$$D(\omega) = \frac{4V\upsilon^2}{c^2}$$

ve

$$\frac{d\omega}{d\upsilon} = 2\pi$$

dir. Bunlar yukarıda kullanılırsa,

$$D(\upsilon)=\frac{8\pi V\upsilon^2}{c^3} \tag{9.40}$$

bulunur.

2. Planck, Wien ve Rayleigh-Jeans Işıma Yasaları.

Örnek Çözüm 1 deki sonuçları gözönünde tutarak, (9.7) bağıntısı ile verilen Planck ışıma yasası ile ona bağlı olarak Wien ve Rayleigh-Jeans yasalarını υ cinsinden türetiniz.

Frekansları ω ve ω + dω aralığında yayılan fotonların enerjisi,

$$E(\omega)d\omega = \hbar\omega\ \bar{n}(\omega)\ D(\omega)d\omega$$

idi. Burada istenen E(λ)dλ yı oluşturmaktadır. O halde,

$$E(\lambda)d\lambda = E(\omega)d\omega = \hbar\omega\ \bar{n}(\omega)D(\omega)d\omega$$

yazılır. (9.36) bağıntısına göre,

$$E(\lambda)d\lambda = \hbar\omega\ \bar{n}(\omega)D(\lambda)d\lambda$$

yazılır. Geriye kalan işlem, ω ve n(ω) yı λ cinsinden yazmaktır. Bu işlem yapılırsa,

$$E(\lambda)=\frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{V}{e^{hc/\lambda kT}-1} \tag{9.41}$$

bulunur. Ya da, birim hacimdeki enerji yoğunluğu,

$$\varepsilon(\lambda)d\lambda=\frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{d\lambda}{e^{hc/\lambda kT}-1} \tag{9.42}$$

elde edilir. Şimdi, bu bağıntıdan Wien ve Rayleigh-Jeans yasalarını bulmaya çalışalım.

i) Yüksek sıcaklıklarda, ya da büyük dalga boylarında (9.42) bağıntısındaki üstel fonksiyon seriye açılır ve ilk iki terimi alınırsa,

$$\varepsilon(\lambda)=\frac{8\pi}{\lambda^4}kT \tag{9.43}$$

bulunur.Yüksek sıcaklık yaklaşımı, dalga boyunun büyük ve frekansın düşük olması demektir. Bu da bizi, (9.10) bağıntısıyla verilen, Rayleigh-Jeans yasasına götürür. O halde, enerji yoğunluğu, sıcaklıkla doğru ve dalga boyunun dördüncü kuvveti ile ters orantılıdır. Ayrıca, (9.43) bağıntısındaki $8\pi/\lambda^4$ katsayısı, (9.38) ile karşılaştırılırsa,

$$\varepsilon(\lambda)=\frac{D(\lambda)}{V}kT=N(\lambda)kT$$

olduğu görülür. Burada, N(λ) birim hacimdeki foton sayısıdır. O halde,

$$\varepsilon(\lambda)=N(\lambda)\left[\frac{kT}{2}+\frac{kT}{2}\right] \qquad (9.44)$$

biçiminde yazılabilen bu bağıntı, iki serbestlik derecesi olan bir sistemde birim hacimdeki enerjinin üleşim kuramına göre bulunan değerinden başka birşey değildir. Bu düşünce, Rayleih-Jeans ın fotonların, klasik olarak,

$$\varepsilon=\frac{P_x^2}{2m}+\frac{kx^2}{2}$$

enerjisi ile basit titreşim hareketi yaptığı varsayımına özdeştir.

ii) Öte yandan, düşük sıcaklıklarda ve küçük dalga boylarında, (9.42) bağıntısında üstel terim çok büyüktür. Buna göre,

$$\varepsilon(\lambda)=\frac{8\pi hc}{\lambda^5}e^{-hc/\lambda kT} \qquad (9.45)$$

yazılır. Bu da, Wien yasasından başka birşey değildir.

Şimdi de Planck ışıma yasasını υ cinsinden ifade ederken uyguladığımız yönteme benzer biçimde,

$$E(\upsilon)d\upsilon = E(\omega)d\omega = \hbar\omega\,\bar{n}(\omega)\,D(\omega)d\omega$$

yazılır. Ya da,

$$E(\upsilon)d\upsilon = \hbar\omega\,\bar{n}(\omega)\,D(\upsilon)d\upsilon$$

dür. Burada, D(υ) (9.40) ile verilmiştir. n(ω) da ω yerine $2\pi\upsilon$ konarak işlem yapılırsa,

$$E(\upsilon)=\frac{8\pi hV}{c^3}\frac{\upsilon^3}{e^{h\upsilon/kT}-1} \tag{9.46}$$

ya da birim hacimdeki enerji, yani enerji yoğunluğu,

$$\varepsilon(\upsilon)d\upsilon=\frac{8\pi h}{c^3}\frac{\upsilon^3 d\upsilon}{e^{h\upsilon/kT}-1} \tag{9.47}$$

elde edilir.

3. Wien Yerdeğiştirme Çarpanının Değeri.

(9.42) bağıntısını kullanarak Wien yerdeğiştirme çarpanının değerini bulunuz.

Wien yerdeğiştirme yasası (9.42) ile verilen enerji yoğunluğu ifadesindeki **spektral ışınım** adı verilen,

$$\varepsilon(\lambda)=\frac{8\pi hc}{\lambda^5\left[e^{hc/\lambda kT}-1\right]}$$

bağıntısının maksimumu değer aldığın λ_m dalgaboyu ile T sıcaklığı arasındaki ilişkidir. Bu ilişki, $\partial\varepsilon(\lambda)/\partial\lambda = 0$ bağıntısından kolayca bulunur.

İşlemleri kolaylaştırmak için,

$$\frac{1}{\lambda}=x$$

değişken değiştirmesi yapılırsa,

$$\frac{\partial\varepsilon(x)}{\partial x}=8\pi hc\frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{x^5}{e^{hcx/kT}-1}\right\}$$

yazılır. Buradan,

$$5x_m^4\left\{e^{hcx_m/kT}-1\right\}-x_m^5\frac{hc}{kT}e^{hcx_m/kT}=0$$

bulunur. Bu bağıntı yeniden düzenlenirse,

$$\{1-e^{-hc/\lambda_m kT}\} = hc/5\lambda_m kT \qquad (9.48)$$

denklemi bulunur. Deneme yolu ile bulunan bir çözüm,

$$\frac{hc}{\lambda_m kT} = 4.96$$

dır. Buradan, Wien yerdeğiştirme çarpanı,

$$\lambda_m T = hc/4.96k = 2.9x10^{-3} \ (mK) \qquad (9.49)$$

bulunur.

4. Siyah Cisim Işıması, Sayısal Örnek.

Siyah cisim ışımasında enerji, λ=1.0x10^{-6} m dalgaboyunda maksimum değerine ulaşıyor. Siyah cismin sıcaklığı yükseltilerek, maksimum enerji değeri, önceki değerinin 16 katına çıkarılıyor. Elektromagnetik ışımanın yeni dalga boyu kaç m dur?

(9.13) bağıntısına göre birim hacimdeki ışıma enerjisi,

$$U(T) = aT^4$$

dür.

Siyah cisim bir T_1 sıcaklığında iken maksimum enerji değeri $U_m(T_1)$ yukarıdaki bağıntıdan,

$$U_m(T_1) = aT_1^4$$

ve başka bir T_2 sıcaklığında iken de,

$$U_m(T_2) = aT_2^4$$

olacaktır. Soruda verilene göre $U_m(T_2) = 16U_m(T_1)$ olduğu için,

$$16aT_1^4 = aT_2^4$$

bulunur. Bu bağıntıdan,

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{1}{2}$$

bulunur.

Şimdi de (9.49) bağıntısını T_1 ve T_2 sıcaklıklarına göre yazarsak,

$$\lambda_1 T_1 = \lambda_2 T_2$$

bulunur. Buradan,

$$\lambda_2 = \lambda_1 \frac{T_1}{T_2}$$

elde edilir. λ_1=1.0x10^{-6}m olduğu için λ_2=0.5x10^{-6} m olacaktır.

5. Siyah Cisim Olarak Güneş.

Güneşin yüzeyi elektromagnetik ışıma yapan bir siyah cisim olarak kabul edilebilir. Ölçülen maksimum dalgaboyu λ_m=5x10^{-7} m dir.

a) Güneşin yüzey sıcaklığı kaç K dır?

b) Güneş yüzeyinden salınan toplam enerji ne kadardır?

c) Yer yüzeyinde birim alana birim zamanda düşen enerji ne kadardır? (Güneşin yarı çapı R_G = 7.0x10^{8}m ve R_{G-D} =1.5x10^{11} m)

a) (9.49) bağıntısından,

$$T = \frac{2.9x10^{-3}}{\lambda_m}$$

dir. O halde,

$$T = \frac{2.9x10^{-3}}{5.0x10^{-7}}(mK/m) = 5800K$$

bulunur.

b) Güneş yüzeyinden salınan toplam enerji, doğrudan Stefan yasası kullanılarak bulunur. Yani,

$$W(T) = 4\pi r^2 J(T) = 4\pi R_G^2 \sigma T^4$$

dür. Burada, Stefan çarpanı için (9.22) ile verilen değer alınırsa,

$$W(T) = 4\pi(7.0)^2x10^{16}(m^2)x5.67x10^{-8}(Jm^{-2}K^{-4}s^{-1})x(5.8)^4x10^{12}(K^4)$$
$$= 3.95x10^{26}(J/s)$$

bulunur.

c) Güneşin yüzeyinden birim zamanda salınan $3.95x10^{26}$ (J/s) lik enerji, yeryüzeyinde yarıçapı R_{G-D} olan bir küre yüzeyine düşen enerji olacaktır. O halde, yeryüzeyinde birim alana düşen enerji,

$$J_Y(T) = \frac{W(T)}{4\pi R_{G-D}^2}$$

$$= \frac{3.95x10^{26}(J/s)}{4\pi(1.5)^2 x10^{22} m^2}$$

$$= 1.40x10^3 (Jm^{-2}s^{-1})$$

bulunur.

6. Bir Oyuk İçindeki Siyah Cisim.

Duvarları 300K sıcaklığında olan bir oyuk içine, kenar uzunluğu 1 cm olan küp biçimindeki bir siyah cisim yerleştiriliyor. Bu siyah cisme, sıcaklığını a) 500K, b) 800K, c) 1000K değerinde tutabilmek için, ne kadar enerji aktarılmalıdır?

Toplam yüzeyi, S = 6 cm^2 olan küpün T sıcaklığında iken saldığı toplam enerji, Stefan yasasına, yani (9.21) bağıntısına göre,

$$W = S\,J\,(T)$$

$$= 6x10^{-4}(m^2)x5.67x10^{-8}(J\,m^{-2}\,K^{-4}\,s^{-1})\,T^4$$

$$= 3.4x10^{-11}\,T^4\,(J\,K^{-4}\,s^{-1})$$

olacaktır.

Bu enerjinin tümü oyuğun duvarları tarafından soğurulacaktır. 300K sacaklığındaki bir siyah cisim gibi davranan oyuğun duvarları, bu enerjiyi geri salar. Ancak, iki siyah cisim arasındaki ısıl dengeden dolayı duvarlar tarafından salınan enerjinin, ancak 300K sıcaklığındaki bir siyah cismin soğurabileceği, yani W(300) kadarı, küp tarafından soğurulur.

O halde $1cm^3$ hacminde ve T sıcaklığındaki siyah cismin (küpün) enerjisindeki net kayıp,

$$\Delta W(T) = W(T) - W(300)$$

$$= 3.4x10^{-11}\left\{T^4 - (300)^4\right\}$$

olacaktır.

Demek ki, siyah cisim gibi davranan bu kübün sıcıklığını TK değerinde tutmak için, ona verilmesi gereken enerji, ΔW(T) kadar olmalıdır.

Böylece;

a) T = 500 K için,

$$\Delta W(500) = 1.85 \text{ (J/s)}$$

b) T = 800K için,

$$\Delta W(800) = 13.65 \text{ (J/s)}$$

b) T = 1000K için,

$$\Delta W(1000) = 33.72 \text{ (J/s)}$$

bulunur.

7. Foton Gazında Ortalama Foton Sayısı ve Enerji.

T sıcaklığındaki bir foton gazında, birim hacimdeki ortalama foton sayısını ve foton başına düşen ortalama enerjiyi sıcaklık cinsinden ifade ediniz.

T sıcaklığında ve V hacmindeki bir oyuk içinde frekansları ω ve ω+dω aralığında yayılan foton sayısı N(ω) dω olsun. O halde, ortalama foton sayısı,

$$\bar{N}(T) = \int_o^\infty N(\omega)d\omega = \int_o^\infty D(\omega)\bar{n}(\omega)d\omega$$

olacaktır. Burada D(ω) ve $\bar{n}(\omega)$ için sırasıyla, (9.4) ve (9.1) bağıntıları kullanılırsa,

$$\bar{N}(T) = \frac{V}{\pi^2 c^3}\int_o^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

bağıntısı bulunur. Burada, ħω/kT = x kısıltması yapılırsa,

$$\bar{N}(T)=\frac{V}{\pi^2c^3}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3\int_o^\infty\frac{x^2dx}{e^x-1}$$

bağıntısı elde edilir. Buradaki integralin değeri EK 4 de verildiği gibi, 2.404 dür. Buna göre,

$$\bar{N}(T)=2.404\frac{V}{\pi^2c^3}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3 \tag{9.50}$$

bulunur. Birim hacimdeki ortalama foton sayısı ise, n(T) = N/V eşitliğinden bulunur. Yani,

$$\bar{n}(T)=\frac{2.404}{\pi^2c^3}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3 \tag{9.51}$$

bulunur. Demek ki, birim hacimdeki ortalama foton sayısı, sıcaklığın üçüncü kuvvetiyle orantılıdır. Öte yandan, (9.12) bağıntısına göre oyuk içinde birim hacimdeki ortalama enerji,

$$U(T)=\frac{\hbar\pi^2}{15c^3}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4$$

dir. O halde, foton başına düşen ortalama enerji,

$$\begin{aligned}\bar{u}(T)&=\frac{U(T)}{\bar{n}(T)}\\ &=(\pi^4/36.06)kT\\ &\cong 2.70kT\end{aligned} \tag{9.52}$$

olacaktır. O halde, oyuk içinde birim hacimdeki foton başına düşen ortalama enerji, kT ısıl enerjinin, yaklaşık olarak, üç katı kadardır.

9.7. Bölüm Sonu Sorular

1. Siyah cisim ışımasında Wien tarafından öngörülen bağıntı,

$$E(\lambda,T)=\frac{C_1}{\lambda^5}\frac{1}{e^{-C_2/\lambda T}}$$

dir. Bu bağıntıdan yararlanarak Wien yerdeğiştirme çarpanını veriler cinsinden bulunuz. C_1 ve C_2 birer değişmez sayıdır.

2. Bir ideal gaz, klasik termodinamikte **termodinamik bağıntı** adı verilen,

$$TdS = d\bar{E} + \bar{p}V$$

denklemi ile belirlenir.

a) Bir foton gazında,

$$TdS = Vd\varepsilon + \frac{4}{3}\varepsilon dV$$

olduğunu gösteriniz.

b) Bu bağıntıdan yararlanarak, bir foton gazı için,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{V}{T}\frac{d\varepsilon}{dT}$$

ve

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{4}{3}\frac{\varepsilon}{T}$$

eşitliklerini bulunuz.

3. Sıcaklığı, 5K, 50K ve 500K olan bir siyah cisim tarafından salınan enerjiyi karşılaştırınız.

4. Foton gazının, eş entropili bir süreç boyunca, V hacmi ile ε enerji yoğunluğu arasındaki ilişkinin,

$\varepsilon V^{4/3}$ = Değişmez

olduğunu gösteriniz.

5. Kesim 9.5 de türetilen termodinamik nicelikleri Setefan çarpanı cinsinden yazınız.

6. Evrenin 4K sıcaklığında ısıl ışıma ile dolu olduğunu varsayalım. $\varepsilon(\upsilon)$ spektral yoğunluğunun en büyük olduğu frekans kaç Hz dir?

7. Dünyadan $4.3x10^{17}$ m uzaklıktaki Capella yıldızının yüzey sıcaklığı 5200K dır. Bu yıldızdan yeryüzeyine ulaşan enerji akısı $1.2x10^{-8}$ ($J\ m^{-2}\ s^{-1}$) olduğuna göre, yıldızın yarıçapı kaç m dir?

8. Oda sıcaklığındaki bir foton gazının, foton yoğunluğu, ρ(foton/m^3) ile aynı sıcaklıkta ve bir atmosfer basıncısındaki bir ideal gaz sisitemindeki molekül yoğunluğu ρ(molekül/m^3) yu karşılaştırınız.

9. Planck ışıma yasasını kullanarak, foton modu başına düşen ortalama enerjinin,

a) Düşük frekanslarda,

$$u(T) = kT$$

b) Yüksek frekanslarda da,

$$u(T) = \hbar\omega e^{-\hbar\omega/kT}$$

olduğunu gösteriniz.

c) Her iki durum için,

$$\frac{\partial}{\partial u}(1/T)$$

bağıntısını oluşturunuz.

10. Sıcaklığı 37 °C olan insan vücudunun siyah cisim gibi davrandığını varsayalım. Buna göre;

a) Maksimum enerjinin salındığı dalgaboyu kaç metredir?

b) Bu dalgaboyundaki fotonun enerjisi kaç joule dür?

d) Birim hacimde oluşan enerji kaç joule dür?

X. İDEAL GAZLARDA KİNETİK KURAM

10.1. Amaç

Bu Bölüm de bir ideal gaz sistemini oluşturan moleküllerin hızlarının dağılımını kontrol eden kinetik kuram incelenecektir. İncelemeyi yalın bir biçimde sürdürmek için, gaz sistemini tek atomlu moleküllerden oluşan bir sistem olarak seçeceğiz. Buna göre, incelenen sistem, V hacmindeki bir kapta T sıcaklığında tutulan herbirinin kütlesi m olan N tane tek atomlu molekülün oluşturduğu bir ideal gaz olacaktır.

Sıcaklık oldukça yüksek seçilir ve moleküller arası etkileşmeler gözardı edilirse, moleküllerin kanonik dağılım gösterdiği varsayılabilir. Buna göre, bir tek molekülün herhangi bir i kuantum durumunda bulunma olasılığı,

$$P_i = \frac{1}{\xi} e^{-\varepsilon_i / kT} \tag{10.1}$$

ile verilir. Burada, ε_i i. bir tek parçacık kuantum durumunun enerjisidir ve yukardaki varsayımlara göre yalnızca kinetik enerjiden kaynaklanmaktadır. O halde ε_i i. indisi atılarak yazılırsa

$$\varepsilon = (1/2)mv^2 \equiv \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mV^{2/3}} \tag{10.2}$$

olur. ξ ise, bir tek parçacığın üleşim fonksiyonudur ve Bölüm VI da bulunduğu gibi ,yalnızca ötelenme serbestlik derecesi olan bir molekül için,

$$\xi = V(mkT / 2\pi\hbar^2)^{3/2} \tag{10.3}$$

bağıntısı ile verilmektedir.

Öte yandan Bölüm 2.4c de incelendiği gibi, çekirdek spini sıfır olan bir sistemin durum yoğunluğu,

$$D(\varepsilon)=\frac{V}{4\pi^2}(2m/\hbar^2)^{3/2}\varepsilon^{1/2} \tag{10.4}$$

dir.

Şimdi, yukarıdaki temel bağıntıları kullanarak ideal gazlarda moleküllerin hızlarının dağılımını kontrol eden bağıntıları bulmaya çalışalım.

10.2. Maxwell Hız Dağılımı

Tanım olarak, N tane özdeş molekülden oluşan bir ideal gaz sisteminde moleküllerden birinin, enerjileri ε ve ε+dε aralığında yayılan kuantum durumlarında bulunma olasılığı,

$$P(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{1}{\xi}e^{-\varepsilon/kT}D(\varepsilon)d\varepsilon \tag{10.5}$$

bağıntısıyla verilir. Burada, (10.3) ve (10.4) bağıntıları kullanılırsa,

$$P(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{1}{4\pi^2}(4\pi/kT)^{3/2}e^{-\varepsilon/kT}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon \tag{10.6}$$

yazılır. Ayrıca, (10.2) bağıntısından bulunan,

$$\varepsilon^{1/2}\,d\varepsilon = m(m/2)^{1/2}v^2\,dv \tag{10.7}$$

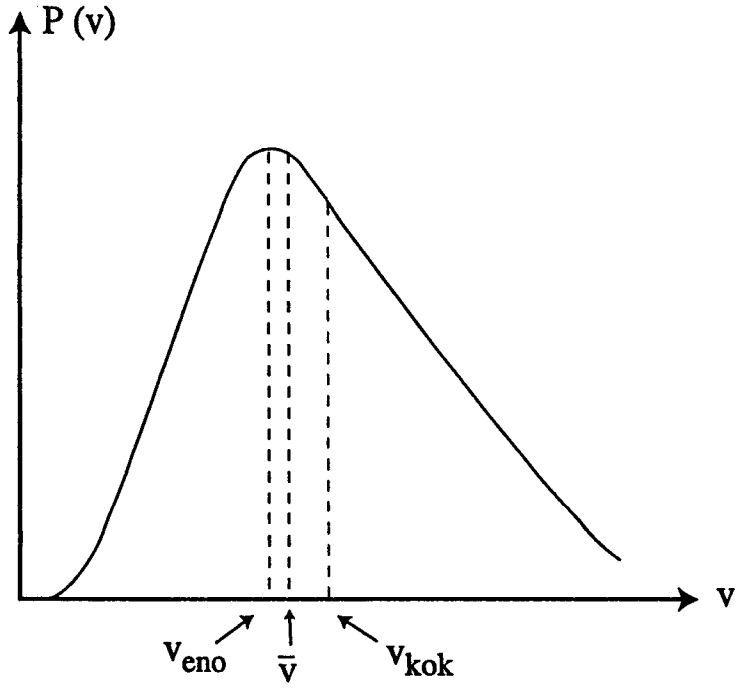
niceliği yukarıdaki bağıntıda yerine konursa, bir molekülün hızının büyüklüğünün v ve v+dv aralığında yayılma olasılığı için,

$$P(v)\,dv = 4\pi\,(m/2\pi kT)^{3/2}\,e^{-mv^2/2kT}\,v^2\,dv \tag{10.8}$$

bağıntısı bulunur.

Bu bağıntıdaki P(v) niceliğine **Maxwell hız dağılım fonksiyonu** adı verilir ve hıza göre değişimi Şekil 10.1 de ki gibidir. Şekilden görüldüğü gibi,

olasılık, hızın belli bir değerinde en büyüktür. Tanım olarak, olasılığın en büyük olduğu değere karşı gelen hıza, **en olası hız** denir ve $\partial P(v) / \partial v=0$ bağıntısından bulunur.



Şekil 10.1. Maxwell hız dağılımı.

Gerçekte, (10.7) bağıntısından,

$$\frac{\partial P(v)}{\partial v}=\frac{\partial}{\partial v}\left[e^{-mv^2/2kT}v^2\right]=0$$

$$=-\frac{mv^3}{kT}e^{-mv^2/2kT}+2v\ e^{-mv^2/kT}=0$$

$$=-\frac{mv^2}{kT}+2=0$$

bulunur. O halde, en olası hız,

$$v_{eno}=\left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} \qquad (10.9)$$

dir.

Öte yandan, molekülün hızının yalnızca büyüklüğünün ortalaması

$$\bar{v} = \int_0^\infty P(v)\,v\,dv$$

ortalama değer bağıntısından bulunabilir. Burada P(v) yerine (10.8) deki değeri alınırsa,

$$\bar{v} = 4\pi(m/2\pi kT)^{3/2} \int_0^\infty e^{-mv^2/2kT} v^3\,dv$$

yazılır. Burada, integral Çizelge EK 2.1 den $2(kT/m)^2$ ve eşit olduğu için,

$$\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \tag{10.10}$$

bulunur. Bu hız, çoğu kez, **molekülsel hız** olarak anılır.

Bu incelemede gözönünde tutulması gereken başka bir nicelik de, hızın karesinin ortalamasıdır. Tanım gereği,

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty P(v)\,v^2\,dv$$

dir. Burada, P(v) yerine (10.8) deki değeri alınırsa,

$$\overline{v^2} = 4\pi(m/2\pi kT)^{3/2} \int_0^\infty e^{-mv^2/2kT} v^4\,dv$$

yazılır. Burada, integral için EK 2.1 deki değeri alınırsa,

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m} \tag{10.11}$$

bulunur. O halde, **hızın karesinin ortalamasının karekökü** olarak tanımlanan ve kısaca v_{kok} ile gösterilen hız,

$$v_{kok} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2} \tag{10.12}$$

olacaktır.

Yukarıda bulduğumuz bu hızlardan (10.12) bağıntısı ile verilen v_{kok} ideal gazların yüksek sıcaklıklardaki ortalama enerjilerini açıklayabilecek niteliktedir. Örneğin N tane molekülden oluşan ideal gaz sisteminin ortalama enerjisi $\bar{E} = N\bar{\varepsilon} = Nmv^2/2$ yazılabilir. Burada v^2 yerine (10.12) bağıntısı kullanılırsa $\bar{E} = 3NkT/2$ bulunur ki bu da, üleşim kuramının sonucu ile uyum içindedir. Değişik biçimlerde tanımlanan bu hızların ortak özelliği, her üçünün de (kT/m) gibi bir nicelik içermesidir. Buna göre küçük kütleli moleküller daha büyük hızlara ulaşırlar. Ayrıca bu hızlar, sistemin sıcaklığı arttıkça artar. Öte yandan bu hızlar arasında,

$$v_{eno} = (2/3)^{1/2}\, v_{kok} \tag{10.13}$$

ve

$$\bar{v} = (8/3\pi)^{1/2}\, v_{kok} \tag{10.14}$$

gibi bir ilişki kurulabilir.

(10.8) bağıntısı, ideal gazı oluşturan özdeş N tane molekülün herbiri için doğrudur. O halde, hızlarının büyüklüğü v ve v+dv aralığında yayılan moleküllerin sayısı n(v), (10.8) bağıntısı ile molekül sayısı N nin çarpımı olacaktır. Yani,

$$n(v)dv = 4\pi N(m/2\pi kT)^{3/2}\, e^{-mv^2/2kT}\, v^2\, dv \tag{10.15}$$

dir. P(v) ile özdeş yapıya sahip olan n(v) niceliği, çoğu zaman, **Maxwell hız dağılım fonksiyonu** olarak bilinir. Buna göre, Şekil 10.1 den den görüldüğü gibi, v_{eno} gibi bir hıza sahip olan molekül sayısı, $\bar{v}$ ve v_{kok} gibi hızlara sahip olan molekül sayısından daha büyüktür.

10.3. Hız Uzayında Molekül Yoğunluğu

Önceki kesimin sonunda tanımı yapılan n(v)dv niceliği, hızlarının büyüklüğü v ve v+dv aralığında yayılan molekül sayısını belirlemektedir. Öte yandan, her moleküle bir hız vektörü karşı gelir. O halde, bileşenleri v_x, v_y, v_z olan bir hız-uzayında, hız vektörleri başlangıç noktasına taşınırsa, bu vektörler yarıçapı $v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}$ olan küre yüzeyini keserler. O halde, hız uzayında alanı $4\pi v^2$ olan küre yü-

zeyine homojen olarak yayılmış delik sayısı, hızları v ye ulaşmış molekül sayısı yani, n(v) kadar olacaktır. Böylece, alanı $4\pi v^2$ ve kalınlığı dv olan bir küre kabuğu içinde kalan delik sayısı, hızlarının büyüklüğü v ve v+dv aralığında yayılan molekül sayısını gösteren n(v) dv niceliğine eşit olacaktır. Buna göre, (10.15) bağıntısı ile verilen n(v) dv niceliğinin $4\pi v^2$ dv niceliğine bölünmesiyle elde edilen sayı, **hız uzayındaki molekül yoğunluğu** adını alır. Bunu ρ(v) ile gösterirsek,

$$\rho(v) = n(v)dv/4\pi v^2 dv$$
$$= N(m/2\pi kT)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} \qquad (10.16)$$

bulunur. P(v) ve n(v) fonksiyonları gibi **ρ(v) de Maxwell Hız Dağılım Fonksiyonu** olarak anılır ve v = 0 iken yani hız uzayının başlangıcında en büyük değerini alır ve v^2 ile üstel bir biçimde azalır.

10.4. Hız Bileşeni Dağılımı

V hacmindeki kap içinde moleküllerin herbiri, x, y, z doğrultusunda eşit olasılıklı v_x, v_y, v_z gibi hızlara sahip olacaklardır. Yukarıdaki incelemede $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ alınarak işlem yapıldı. Buna bağlı olarak (10.2) bağıntısı ile verilen enerji ifadesindeki kuantum sayısı da $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ idi. Şimdi bir tek molekülün, y ve z doğrultularındaki v_y ve v_z hız bileşenlerine bakılmaksızın, yalnızca x doğrultusundaki v_x hız bileşeninin nasıl bir dağılım gösterdiğini inceleyelim.

Böyle bir incelemede kullanılacak temel kavramlar, molekülün tek doğrlutudaki hareketine karşı gelen Schrödinger denkleminin çözümünden bulunan kavramlar olabilir. Yani molekülün enerjisi, (10.2) bağıntısına benzer biçimde,

$$\varepsilon = (1/2)mv_x^2 \equiv \frac{\pi^2 \hbar^2 n_x^2}{2mV^{2/3}} \qquad (10.17)$$

yazılır. Ayrıca bu moleküller için durum yoğunluğu, (2.23) bağıntısında olduğu gibi,

$$D_x(\varepsilon) = \frac{V^{1/3}}{2\pi}(2m/\hbar^2)^{1/2}\varepsilon^{-1/2} \tag{10.18}$$

olacaktır. Bu verilere göre, bir molekülün, enerjileri ε ve ε+dε aralığında yayılan kuantum durumlarında bulunma olasılığı, (10.5) bağıntısına benzer biçimde,

$$P(\varepsilon)d\varepsilon = \left[D_x(\varepsilon)/\xi_x\right] e^{-\varepsilon/kT}d\varepsilon = Be^{-\varepsilon/kT}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon \tag{10.19}$$

yazılabilir. Öte yandan, bir molekülün hızının x bileşeninin υ_x ve $\upsilon_x + d\upsilon_x$ aralığında yayılma olasılığı,

$$P(v_x)dv_x = P(\varepsilon)\, d\varepsilon$$

dur. O halde, (10.19) bağıntısı v_x e göre yazılırsa,

$$P(v_x)dv_x = C\, e^{-mv_x^2/2kT}\, dv_x \tag{10.20}$$

olur. Burada, C değişmezi olasılığın tamlık koşulundan bulunur. Yani,

$$\int P(v_x)dv_x = C\int_{-\infty}^{\infty} e^{-mv_x^2/2kT}dv_x = C\,(2\pi kT/m)^{1/2} = 1$$

dir. O halde,

$$C = (m/2\pi kT)^{1/2} \tag{10.21}$$

bulunur. Bu değer, (10.20) bağıntısında kullanılırsa,

$$P(v_x)dv_x = (m/2\pi kT)^{1/2}\, e^{-mv_x^2/2kT}\, dv_x \tag{10.22}$$

elde edilir. Demek ki, hızının y ve z bileşenleri ne olursa olsun bir molekülün x doğrultusundaki hız bileşeninin v_x ve $v_x + dv_x$ aralığında yayılma olasılığı (10.22) bağıntısıyla kontrol edilir. Öte yandan, hızlarının x bileşeni v_x ve v_x+dv_x aralığında yayılan molekül sayısı $n(v_x)dv_x$ ile tanımlanırsa (10.15) bağıntısına benzer biçimde,

$$n(v_x)dv_x = N(m/2\pi kT)^{1/2}\, e^{-mv_x^2/2kT}\, dv_x \tag{10.23}$$

bulunur.

Şimdi, hızın v_x bileşeninin ortalama değerini bulalım. Bu değer,

$$\bar{v}_x = \int_{-\infty}^{\infty} P(v_x) v_x dv_x$$

bağıntısından bulunabilir. Ancak, bu integral v_x in tek fonksiyonu olduğu için $v_x = 0$ bulunur. Bu ise beklenen bir sonuçtur. Bir molekülün +x yönünde v_x hızı kazanmasının, -x yönünde v_x hızı kazanmasına bir üstünlüğü yoktur.

Oysa hızın v_x bileşeninin karesinin ortalaması sıfırdan farklıdır. Yani,

$$\overline{v_x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} P(x) v_x^2 dv_x \neq 0$$

dır. Gerçekte $P(v_x)$ yerine (10.22) deki değeri alınırsa,

$$\overline{v_x^2} = (m/2\pi kT)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-mv_x^2/2kT} v_x^2 dv_x$$

yazılır. Burada, integral için Çizelge EK 2.1 deki değer kullanılırsa,

$$\overline{v_x^2} = \frac{kT}{m} \qquad (10.24)$$

bulunur. Böylece, v_x in karesinin kare kökünün ortalaması,

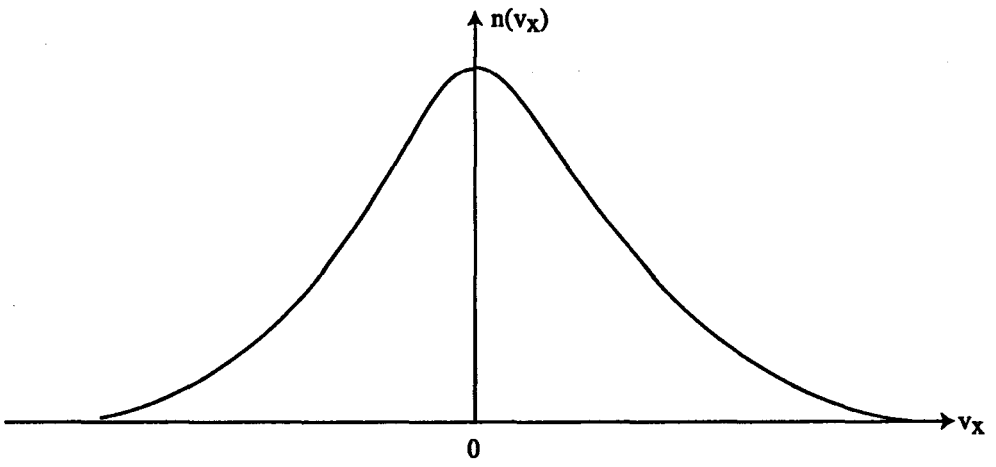
$$v_{xkok} = \left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2} \qquad (10.25)$$

bulunur. (10.24) bağıntısının üleşim kuramıyla uyum içinde olduğu kolayca görülmektedir.

Ayrıca, (10.23) bağıntısından bulunan,

$$n(v_x) = N(m/2\pi kT)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}$$

niceliğinin, v_x e göre değişimi Şekil 10.2 de görülmektedir.



Şekil 10.2. Hız bileşenine göre Maxwell dağılımı.

Bu eğri, tikip bir Gauss eğrisidir ve $v_x = 0$ iken $n(0) = N(m/2\pi kT)^{1/2}$ değerini alır.

Hızın v_x bileşenindeki dağılganlık,

$$\overline{(\Delta v_x)^2} = \overline{v_x^2} - \overline{v}_x^2$$

bağıntısıyla verildiği ve $\overline{v}_x = 0$ olduğu için,

$$\overline{(\Delta v_x)^2} = \frac{kT}{m} \qquad (10.26)$$

bulunur. Buradan standart sapma için,

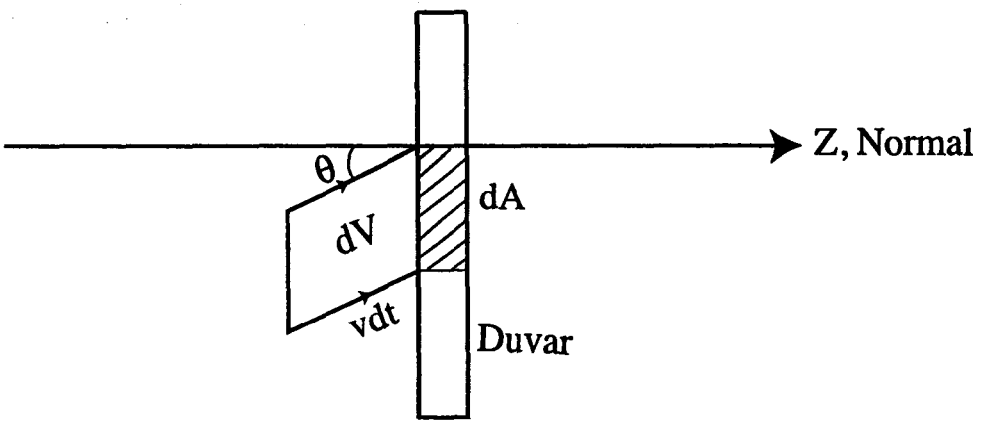
$$\delta v_x = \left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2} \qquad (10.27)$$

değeri bulunur. Yani, sistemin sıcaklığı düştükçe hız bileşeni dağılım fonksiyonu da daralacaktır. Yukarıda bulunan bağıntıların tümü hızın v_y ve v_z bileşenleri için de geçerlidir.

10.5. Molekül Akısı

Şimdi V hacimli kap içinde bulunan moleküllerden, hızlarının büyüklüğü v ve v+dv aralığında yayılan ve Şekil 10.3 de görüldüğü gibi, yalnızca dV hacim elemanı içinde kalanların duvardaki dA yüzeyine çarptıklarını varsayalım.

Tanım olarak j(v) dv niceliğine, dA yüzeyinde birim alana birim zamanda çarpan moleküllerin sayısı, yani **molekül akısı** denir.



Şekil 10.3. Molekül Akısı.

Kuşkusuz, molekül akısını oluşturmak için dV hacim elemanı içindeki moleküllerin sayısın bulmak gerekir. Eğer g(v) dv niceliği, kap içinde hızlarının büyüklüğü v ve v+dv aralığında yayılan molekül yoğunluğu ise, (10.15) bağıntısına göre,

$$g(v)dv = \frac{1}{V} n(v)dv$$
$$= 4\pi n(m/2\pi kT)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv \qquad (10.28)$$

olacaktır. Burada, n = N/V kısaltması yapıldı.

Böylece dV hacim elemanı içindeki molekül sayısı,

$$N(v)dv = \frac{dV}{V} g(v)dv \qquad (10.29)$$

olacaktır. O halde, Şekil 10.3 e göre dA yüzeyine $d\Omega/4\pi$ katı açısı altında gelen ve yüzeyin birim alanına birim zamanda çarpan molekül sayısı, yani molekül akısı,

$$j(v)dv = \frac{d\Omega}{4\pi dAdt}\frac{dV}{V}g(v)dv \qquad (10.30)$$

yazılır. Burada,

$$dV = dA\ dt\ v\cos\theta$$

$$d\Omega = \sin\theta\ d\theta\ d\phi$$

ve g(v)dv de (10.28) bağıntısıyla verilmektedir. O halde,

$$j(v)dv = n(m/2\pi kT)^{3/2}\, e^{-mv^2/2kT}\, v^3\, dv\, \sin\theta\cos\theta\, d\theta \qquad (10.31)$$

bulunur. O halde, duvardaki dA yüzeyinin birim alanına birim zamanda çarpan toplam molekül akısı,

$$J(v) = n(m/2\pi kT)^{3/2}\int_o^\infty e^{-mv^2/2kT}v^3dv\int_o^{\pi/2}\sin\theta\cos\theta\, d\theta\int_o^{2\pi}d\phi$$

bağıntısından bulunabilir. Burada, integrallerin bilinen değerleri kullanılırsa dA yüzeyinin birim alanına birim zamanda çarpan molekül akısı için,

$$J(v) = n\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \qquad (10.32)$$

bulunur. Bu bağıntı, $\bar{v}$ ortalama hız, ya da $\bar{p}$ ortalama basınç cinsinden de ifade edilebilir. Bunlar, sırasıyla,

$$J(v) = \frac{n}{4}\bar{v} \qquad (10.33)$$

ve

$$J(v) = \frac{\bar{P}\bar{v}}{4kT} = \frac{\bar{P}}{(2\pi mkT)^{1/2}} \qquad (10.34)$$

dir. Burada, (10.10) bağıntısı ile $\bar{p} = nkT$ kullanıldı.

Demek ki, molekül akısı ortalama basınçla doğru orantılıdır. Ayrıca, molekül akısı, moleküllerin kütlesi m nin kare kökü ile ters orantılıdır. Küçük kütleli moleküllerde, molekül akısı daha büyüktür.

10.6. Gaz Akışı

Yukarıdaki incelemede, kabın duvarlarından birine yeter derecede küçük bir delik açılırsa, delikten dışarı çıkan molekül sayısı delik üzerine gelen molekül sayısına eşit olacaktır. Ancak, açılan deliğin büyüklüğü kap içindeki moleküllerin denge durumunu bozmamalıdır.

Bunu anlamanın bir yolu, deliğin çapı D ile, molekülün başka bir molekülle çarpışmadan alabildiği ve ortalama serbest yol adı verilen d nin karşılaştırılmasıdır.

Eğer D << d ise, delik doğrultusunda gelen moleküller, birbiri ile çarpışmadan önce delikten dışarı çıkarlar. Buna **gaz akaşı,** ya da **gaz sızıntısı** denir.

Aksine D >> d ise, delik doğrultusunda gelen moleküller, deliğe varmadan kendi aralarında çarpışmaya uğrarlar. Çarpışma sonunda deliğe yakın moleküller, net bir kuvvet etkisinde kalırlar. Bu nedenle, kap içinde moleküllerin denge durumu bir ölçüde bozulur ve moleküller topluca deliğe doğru sürüklenirler. Moleküllerin delikten bu tür bir akışla dışarı çıkmaları olayına da **hidrodinamik akış** adı verilir. Yani hidrodinamik akış, gaz moleküllerinin kinetiğinden kaynaklanmayan bir olaydır. Oysa, gaz akışı doğrudan doğruya gaz moleküllerinin kinetiğine bağlıdır.

Maxwell hız dağılımının deneysel olarak incelenmesi, gaz akışı biçiminde elde edilen molekül demetinden yararlanılarak yapılır. Bu amaca uygun molekül demeti oluşturmanın bir yolu Şekil 10.4 de görülmektedir.

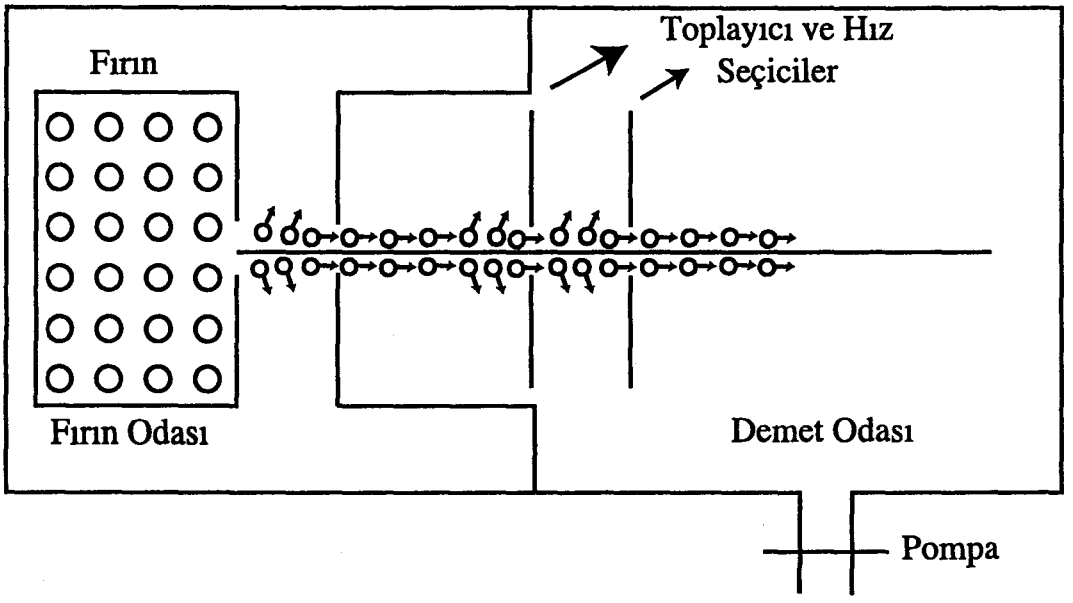
Şekildeki fırın, belli sıcaklık ve basınçta demet elde edilecek gaz molekülleri, ya da atomlarıyla doldurulmuştur. Duvarlarından birine, gaz akışını gerçekleştirecek koşula uygun bir delik açılmıştır. Bu delik önüne yerleştirilmiş ardışık toplayıcılar molekül demeti oluştururlar.

Şekil 10.4 deki düzenekten elde edilen potasyum atomlarının Maxwell hız dağılımı Şekil 10.5 de görülmektedir. Fırın sıcaklığı 157 °C ve fırın basıncı 0.84×10^{-3} mmHg değerindedir. Şekildeki yuvarlaklar deneysel sonuçları ve sürekli çizgi de, (10.15) eşitliği ile verilen n(v) niceliğinin v hızıyla çarpımından oluşan,

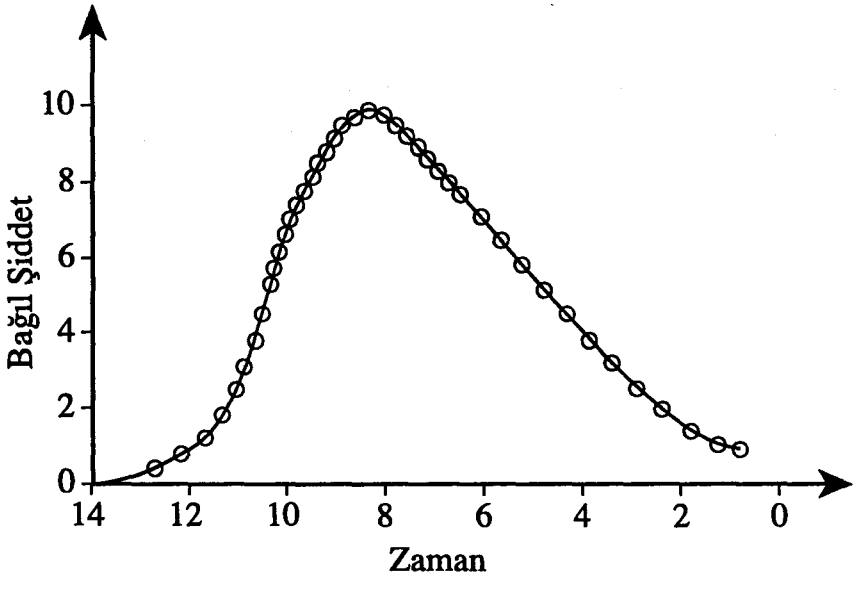
$$\eta(n) = B\, v^3\, e^{-mv^2/2kT}$$

bağıntısı kullanılarak elde edilmiştir.

Bu bağıntı çoğu kez **Maxwell akış dağılımı** olarak adlandırılır ve bir delikten moleküllerin akmasını kontrol eder.



Şekil 10.4. Maxwvell hız dağılımı için deneysel düzenek.



Şekil 10.5. Potasyum atomlarında gözlenene Maxwell hız dağılımı.

10.7. Momentum ve Basınç Taşınımı

Şimdi de, kap içindeki moleküllerin oluşturduğu basıncı ele alalım. Yani kabın duvarlarına çarpan moleküllerin, duvarlara taşıdıkları momentum ve basıncı inceleyelim.

Gerçekte gaz moleküllerinin oluşturduğu basınç, kabın duvarına çarpan moleküllerin duvara uyguladıkları net kuvetten doğmaktadır. Bu kuvvet duvarda seçilen bir dA yüzeyine çarpan ve geri sıçrayan moleküllerin dA yüzeyine aktardıkları momentuma bağlıdır.

Şekil 10.3 de görüldüğü gibi, normali z doğrultusunda olan dA yüzeyine, dt süresi içinde çarpan molekül sayısı, $v_z = v\cos\theta$ olmak üzere,

$$N(v)dv = \frac{g(v)}{V} d^3v \; v_z dA\, dt$$

dir. Burada d^3v, hız uzayındaki hacim elemanıdır. Ayrıca hızı v olan bir molekülün, z doğrultusunda taşıdığı momentum mv_z ise, N(v)dv tane molekülün bu doğrultuda taşıdığı momentum,

$$dP_z = mv_z N(v)dv$$

$$= \frac{g(v)}{V} d^3v \; mv_z^2 dA\, dt \qquad (10.35)$$

olacaktır. Burada ρ(v) yerine (10.16) bağıntısıyla verilen değeri kullanılırsa,

$$dP_z = mn(m/2\pi kT)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v_z^2 dA\, dt\, d^3v$$

yazılır. Burada; $d^3v = dv_x\, dv_y\, dv_z$, $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ olduğu için, yukarıdaki üstel fonksiyon çarpanlara ayrılır ve v_x , v_y niceliklerine ilişkin integraller alınırsa,

$$dP_z = mn(m/2\pi kT)^{1/2} dA\, dt\, e^{-mv_z^2/2kT} v_z^2 dv_z \qquad (10.36)$$

bulunur. O halde, dA yüzeyine gelen moleküllerin bu yüzeye z doğrultusunda aktardıkları momentum (10.36) bağıntısıyla tanımlanır. Bu bağıntıya, **momentum taşınımı bağıntısı** adı verilir.

Newton un II. yasasına göre F=dP/dt olduğu için (10.36) bağıntısının dt ye bölünmesiyle elde edilen bağıntı, dA yüzeyine z doğrultusunda uygulanan dF_z kuvvetini verir :

$$dF_z = mn(m/2\pi kT)^{1/2} dA\, e^{-mv_z^2/2kT} v_z^2 dv_z \qquad (10.37)$$

Ayrıca bu kuvvetin dA yüzeyine z doğrultusunda uyguladığı basınç $d\bar{P}_z = dF_z/dA$ olduğu için,

$$d\bar{P}_z = mn(m/2\pi kT)^{1/2} e^{-mv_z^2/2kT} v_z^2 dv_z \qquad (10.38)$$

bulunur. Bu bağıntıya da **basınç taşınımı bağıntısı** denir ve v_z nin alacağı tüm değerler üzerinden alınan integral ortalama basıncı oluşturur. O halde, Çizelge Ek 2.1 deki integral değeri (10.38) de kullanılırsa,

$$\bar{P} = nkT \qquad (10.39)$$

bulunur. Bu ise, ideal gaz denkleminden başka birşey değildir. Öte yandan, ideal gazlarda olduğu gibi, burada da, $\bar{E}$ toplam enerji ile $\bar{\varepsilon}$ birim hacimdeki ortalama enerji arasında,

$$\frac{\bar{E}}{V} = \frac{3}{2} nkT$$

$$= \bar{\varepsilon}$$

gibi bir bağıntı olduğu için,

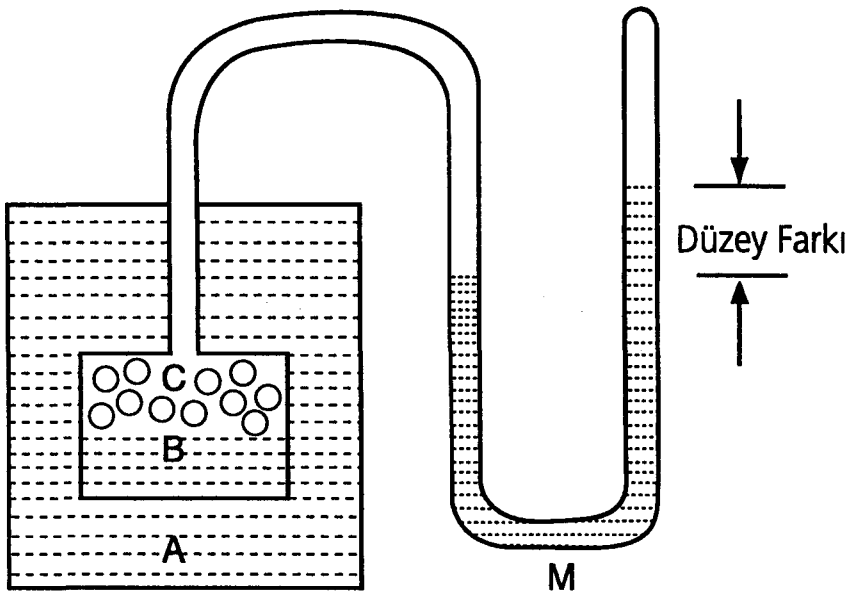
$$\bar{P} = \frac{2}{3}\frac{\bar{E}}{V} = \frac{2}{3}\bar{\varepsilon} \qquad (10.40)$$

bulunur. Yani, gazın oluşturduğu ortalama basınç, ortalama enerjinin (2/3) katı kadardır. Oysa bu değer bir foton gazında (1/3) idi.

10.8. Örnek Çözümler

1. Helyum Gazının Buhar Basıncı.

Şekil 10.6 deki düzenekte, 2K sıcaklığındaki sıvı helyum ile dengede olan helyum gazının buhar basıncını ölçünüz.



Şekil 10.6. Helyum gazının buhar basıncını ölçmek için deneysel düzenek.

Düzenekte, A belli bir sıcaklıkta (genelde 4.2K) tutulan sıvı helyum tankıdır. Onun içindeki kabın B kesiminde, sıcaklığı 2K olan sıvı helyum ve C kesiminde de buhar basıncı ölçülecek helyum gazı vardır. M ise, oda sıcaklığında (örneğin 300K) tutulan basınç ölçerdir.

Basınç ölçerin, düzey farkına göre, gösterdiği basınç değerine $\overline{P}$ ve C de bulunan gazın buhar basıncına da $\overline{P}_b$ diyelim.

C tankındaki deliğin çapı D ve gaz moleküllerinin ortalama serbest yolu d olsun. D << d ise, gaz akışı sözkonusudur ve (10.34) bağıntısından,

$$\frac{\overline{P}_b}{\sqrt{T}} = \frac{\overline{P}}{\sqrt{T_o}} \qquad (10.41)$$

eşitliği bulunur. Burada T = 2K ve T_o = 300K olarak verilmiştir. O halde, aranan basınç,

$$\overline{P}_b = \frac{\sqrt{2/3}}{10}\,\overline{P}$$

bulunur. Burada $\sqrt{2/3}$ /10 katsayısına **ısıl (termomolekül) düzeltme çarpanı** denir. Yani, basıncı ölçülecek ortam ile basınç ölçerin bulunduğu ortamın sıcaklık farkından kaynaklanan bir düzeltme çarpanıdır. Kuşkusuz, $T=T_o$ ise, $\overline{P}_b = \overline{P}$ dir.

2. Hız Bileşeninin Mutlak Değerinin Ortalaması,

Maxwell hız dağılımına uyan bir gaz sisteminde moleküllerin ortalama hızı ile hızın x bileşeninin mutlak değerinin ortalaması arasında,

$$\overline{|v_x|} = \overline{v}/2 \qquad (10.42)$$

gibi bir ilişki bulunduğunu gösteriniz.

Moleküllerin hızlarının x bileşeninin yalnızca büyüklüğü gözönüne alındığı zaman,

$$\overline{|v_x|} = 2(m/2\pi kT)^{1/2} \int_o^\infty e^{-mv_x^2/2kT} |v_x| dv_x$$

bağıntısından bulunur.

Burada,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-mv_x^2/2kT} |v_x| dv_x = 1/2(2kT/m)^{1/2}$$

olduğu için,

$$\overline{|v_x|} = \left(\frac{2kT}{\pi m}\right)^{1/2} \qquad (10.43)$$

bulunur.

Öte yandan, (10.9) bağıntısına göre, moleküllerin ortalama hızı,

$$\overline{v} = \left(\frac{8}{\pi}\,\frac{kT}{m}\right)^{1/2} = 2\left(\frac{2kT}{\pi m}\right)^{1/2}$$

idi. Bu iki bağıntı karşılaştırılırsa,

$$\overline{|v_x|} = \bar{v}/2$$

bulunur.

3. Atmosfer Basınç Yasası.

m kütleli moleküllerden oluşan bir gaz sistemi T sıcaklığında ve evrensel çekim altında dengededir.

a) Bu sistemde bir molekülün, konumunun $\vec{r}$ ve $\vec{r}+d\vec{r}$ ve momentumun $\vec{p}$ ve $\vec{p}+d\vec{p}$ aralığında yayılma olasılığını,

b) Sistemde, bir molekülün, konumu ne olursa olsun hızının $\vec{v}$ ve $\vec{v}+d\vec{v}$ aralığında yayılma olasılığını,

c) Bir molekülün yüksekliğinin, z ve z + dz aralığında bulunma olasılığını

ifade ediniz.

a) Bu sistemde bir molekülün enerjisi,

$$\varepsilon = \frac{P^2}{2m} + mgz \qquad (10.44)$$

olacaktır. Burada, ikinci terim, evrensel çekim kuvvetinden kaynaklanan potansiyel enerjidir. O halde, bir molekülün konumunun $\vec{r}$ ve $\vec{r}+d\vec{r}$ ve momentumunun $\vec{p}$ ve $\vec{p}+d\vec{p}$ aralığında yayılma olasılığı, $P(\vec{p},\vec{r})d^3\vec{p}d^3\vec{r}$ ise, (10.5) bağıntısına benzer biçimde,

$$P(\vec{r},\vec{p})d^3\vec{r}\,d^3\vec{p} = A\,e^{-p^2/2mkT}\,e^{-mgz/kT}\,d^3\vec{p}\,d^3\vec{r} \qquad (10.45)$$

yazılır. Burada A değişmezi, toplam üleşim fonksiyonu ile evre uzayındaki hacim elemanını içeren bir niceliktir. A nın değeri, kuşkusuz olasılığın tamlık koşulundan bulunur.

b) Bir molekülün, konumuna bakılmaksızın, momentumunun $\vec{p}$ ve $\vec{p}+d\vec{p}$ aralığında yayılma olasılığı ise (10.45) bağıntısından,

$$P(\vec{p})d^3\vec{p} = B\,e^{-P^2/2mkT}d^3\vec{p} \qquad (10.46)$$

olarak yazılır. Burada, B değişmezi yine olasılığın tamlık koşulundan bulunabilir. Öte yandan, bir molekülün hızının $\vec{v}$ ve $\vec{v}+d\vec{v}$ aralığında yayılma olasılığı, (10.45) bağıntısına benzer biçimde,

$$P(\vec{v})d^3\vec{v} = C\, e^{-mv^2/2kT} d^3\vec{v} \qquad (10.47)$$

olarak tanımlanabilir.

c) Molekülün momentumunun x ve y bileşenleri ile konumu ne olursa olsun, yüksekliğinin, z ve z + dz aralığında yayılma olasılığı,

$$P(z)dz = \left[\int e^{-P^2/2mkT} d^3\vec{p} \int dxdy\right] e^{-mgz/kT} dz$$

olacaktır. Burada, z=0 için parantez içi P(0) ile gösterilirse aranan olasılık,

$$P(z) = P(0)\, e^{-mgz/kT} \qquad (10.48)$$

bulunur. Yani, bir molekülü, belli bir z yüksekliğinde bulma olasılığı z nin üstel fonksiyonu biçiminde azalır.

O halde, evrensel çekim kuvveti etkisinde kalan bir hava katmanında, yükseklikleri z ve z+dz aralığında yayılan moleküllerin sayısı, (10.48) ile verilen olasılıkla orantılı olacaktır. bu sayı n(z) ile gösterilirse,

$$n(z) = n(0)\, e^{-mgz/kT} \qquad (10.49)$$

yazılabilir. Burada, n(0), z=0 yüksekliğindeki molekül sayısını göstermektedir. z yüksekliği yeryüzeyinden ölçülürse, n(0) yeryüzeyindeki molekül sayısını verir.

Öte yandan, yeryüzeyinde z kadar yükseklikteki bir düzlemde dz kalınlığındaki hava katmanının uyguladığı basınç, (10.49) bağıntısıyla verilen, molekül sayısıyla orantılı olacağı için,

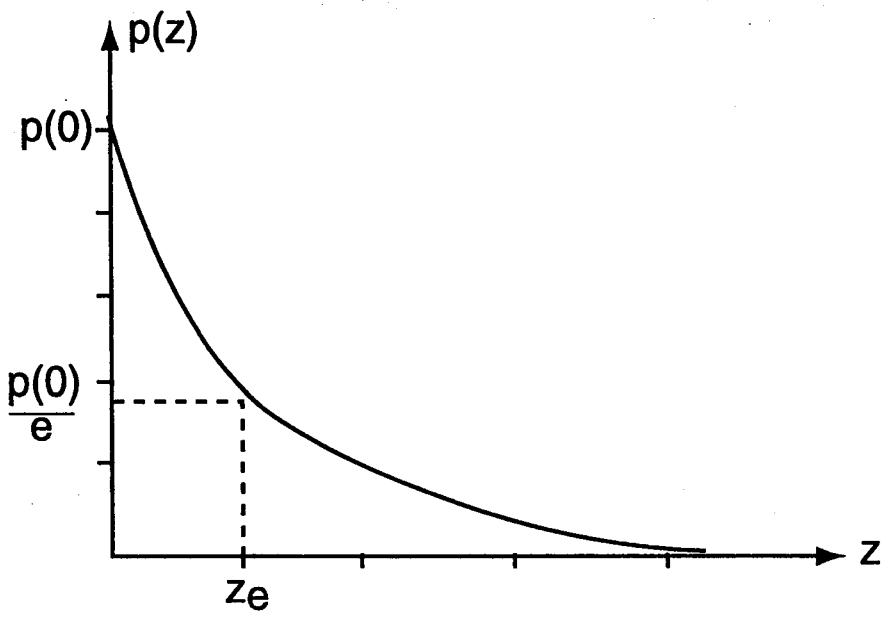
$$P(z) = p(0)\, e^{-mgz/kT} \qquad (10.50)$$

yazılabilir. Buna, **atmosfer basınç yasası** adı verilir ve eş sıcaklıklı moleküllerin basıncını belirler. O halde, atmosferde, yeryüzeyinden yükseldikçe basınç yüksekliğin üstel fonksiyonu biçiminde azalır, Şekil 10.7.

Basıncın yeryüzeyindeki değerinin 1/e katına düşmesi için gerekli z_e yüksekliği nedir? Şimdi bunu arayalım. Bu değer (10.50) bağıntısından,

$$z_e = kT/mg \qquad (10.51)$$

bulunur. Yani, z_e yüksekliği, molekülün ısıl enerjisi ile ağırlığı arasındaki orandır. Örneğin azot gazı molekülleri için T= 300K sıcaklığındaki değeri bulalım. Bir azot gazının kütlesi,



Şekil 10.7. Atmosfer basınç yasasının z ye göre değişimi.

$$m = 28x1.66x10^{-27} = 4.65x10^{-26}kg$$

ve ısıl enerjisi de,

$$kT = 1.38x10^{-23}x300 = 4.14x10^{-21}J$$

olduğu için,

$$z_e = 8.9x10^3\ m$$

bulunur. Burada g =10m/s^2 alındı.

O halde, atmosferde azot gazına göre daha hafif olan hidrojen ve helyum gazları daha yüksekte bulunurlar.

4. Kinetik Enerjinin En Olası Değeri.

Maxwell hız dağılımına uyan bir molekülün kinetik enerjisinin en olası değeri için bir ifade bulunuz.

Aranan bağıntı (10.6) bağıntısından bulunur. Yani,

$$\frac{\partial P(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} = 0$$

$$= \varepsilon^{1/2}\left(-\frac{1}{kT}\right)e^{-\varepsilon/kT} + \frac{e^{-\varepsilon/kT}}{2\varepsilon^{1/2}} = 0$$

dir. Buradan da enerjinin en olası değeri,

$$\varepsilon_{eno} = kT/2$$

bulunur.

5. Gaz Sızıntısı.

Bir kap içindeki gaz molekülleri kaptaki bir delikten dışarı sızıyor. Gazın basıncının ilk değerinin yarısına düşmesi için gerekli süreyi ifade ediniz.

Birim zamanda birim yüzeyden dışarı sızan molekül sayısı (10.33) bağıntısı uyarınca,

$$J(v) = \frac{N\bar{v}}{4V}$$

idi. O halde, V hacmi içindeki moleküllerden, bir A yüzeyinden dt süresi boyunca dışarı sızan molekül sayısı,

$$dN = -\frac{1}{4}\frac{N}{V}\bar{v}Adt$$

olacaktır. Buradan,

$$\frac{dN}{N} = -\frac{1}{4}\frac{\bar{v}A}{V}dt$$

yazılır. Bu bağıntının çözümünden,

$$N(t) = N(0)e^{-\bar{v}At/4V} \qquad (10.52)$$

elde edilir. Burada, N(0) başlangıçta yani t = 0 anında kap içindeki molekül sayısıdır.

Kap içindeki basınç, molekül sayısı ile orantılı olduğu için, gazın basıncı ilk değerinin yarısına düştüğünde

$$\frac{N(t)}{N(0)}=\frac{\bar{P}}{\bar{P}(0)}=\frac{1}{2} \tag{10.53}$$

olur. Öte yandan (10.52) den,

$$\frac{N(t)}{N(0)}=e^{-\bar{v}At/4V} \tag{10.54}$$

yazılır. O halde, (10.53) bağıntısı ile (10.54) bağıntısı karşılaştırılırsa,

$$\frac{1}{2}=e^{-\bar{v}At/4V} \tag{10.55}$$

bulunur. Bu bağıntıdan da,

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right)=-\frac{\bar{v}At}{4V}$$

yazılır. Ya da,

$$t=\frac{4V}{\bar{v}A}\ln 2 \tag{10.56}$$

elde edilir.

10.9. Bölüm Sonu Sorular

1. Bir kap ısıl iletken bir bölme ile iki eşit kesime bölünüyor.Bir kesime 1 mol helyum (He) ötekine de 1 mol argon (Ar) gazı doldurulуyor ve bir süre sonra ısıl denge kuruluyor.

a) $\bar{P}_{He}$ ve $\bar{P}_{Ar}$ basınçlarını karşılaştırınız.

b) Bölme yavaşça kaldırılırsa ortalama basınç ne olur?

2. Örnek Çözüm 3 ü büyük Kanonik dağılımı kullanarak inceleyiniz.

3. Hidrojen gazının basıncının, yeryüzeyindeki değerinin 1/e katına düşmesi için gerekli yükseklik nedir? T= 300K dır.

4. Bir kap içinde bulunan azot gazı, kabın duvarındaki bir delikten dışarı sızıyor. Gazın sıcaklığının;

a) değişmez basınç altında,

b) değişken basınç altında

değiştirildiğini varsayalım. Bu koşullarda sızıntının sıcaklığa bağlılığını inceleyiniz.

5. Bir kaba 300K sıcaklığında ve P basıncında doldurulmuş olan helyum gazı, gaz akısı biçiminde dışarı sızıyor ve bir saat sonra basınç yarıya düşüyor.

Eğer kaba aynı koşullarda, yarı yarıya helyum ve neon gazı doldurulsaydı, bir saat sonra n_{He}/n_{Ne} oranı ne olurdu? Burada n_{He} ve n_{Ne}, sırasıyla helyum ve neon un birim hacmindeki molekül sayılarıdır.

6. m kütleli moleküllerden oluşan bir gaz, bir kap içinde T sıcaklığında denge durumundadır. Bu sistem için

$$\overline{v}_x \;,\; \overline{v_x^2} \;,\; \overline{v_x^2 v_y} \;,\; \overline{v^2 v_x} \;,\; \overline{(v_x + bv_y)^2}$$

değerlerini bulunuz. Burada, b değişmez bir sayıdır.

7. Bir kap içindeki atomların bir doğru boyunca saldığı ışık demeti bir delikten dışarı alınarak bir spektrometrede algılanıyor. υ_o atomların saldığı ışık demetinin frekansı ve $\upsilon = \upsilon_o\,(1\text{-}v_x/c)$ de spektrometrede algılanan frekans ise; $\overline{\upsilon}$ ile $\overline{(\Delta\upsilon)^2}$ yi bulunuz. v_x demetin çizgisel hızıdır.

8. Bir litrelik cam tüp oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında azot gazı ile doldurulduktan sonra havası boşaltılmış bir kap içine konuyor. Gazın %1 nin tüpteki 10^{-5} cm yarıçaplı bir delikten, dışarı sızması için gerekli süre nedir? Burada $n = 2.5\text{x}10^{25}$ molekül/m^3 ve $\overline{v} = 510$m/s dir.

9. Kütleleri m_1 ve m_2 olan tek atomlu iki ayrı tipteki moleküllerden oluşan bir gaz karışımı dengededir. Moleküllerin ortalama hızları $\overline{v}_1$ ve $\overline{v}_2$ ise $\overline{v}_1/\overline{v}_2$ oranı ile karışımın basıncını bulunuz.

10. (10.8) ya da (10.15) eşitlikleri ile tanımlanan Maxwell hız dağılım fonksiyonlarının, hacmi 0.9224 m^3 ve sıcaklığı 273K olan bir kap içindeki herbirinin kütlesi m olan Helyum (^{3}He) atomlarından oluşan Fermi gazı için geçerli olacağını gösteriniz.

XI. TAŞIMA SÜREÇLERİNİN KİNETİK KURAMI

11.1. Amaç

Enerji, sıcaklık, parçacık yoğunluğu gibi fiziksel nicelikleri yönünden denge durumuna ulaşmamış makroskopik sistemlerin denge durumuna ulaşması için gerekli olan süreçlere **taşıma süreçleri** denir.

Denge durumuna ulaşma, ya doğrudan parçacık taşınımı, ya da parçacıklar arasındaki etkileşme aracılığı ile anılan fiziksel niceliğin taşınması biçiminde gerçekleşir.

Taşıma süreçlerinin incelenebileceği bir makroskopik sistem, hacmi V olan bir kap içindeki N tane molekül, atom, iyon ve benzeri parçacıktan oluşan gaz ya da sıvıdır. Ayrıca bir çevre ile çevrelenmiş hacmi V, parçacık sayısı N olan bir katıda böyle bir makroskopik sistem olabilir.

Denge durumuna ulaşmamış makroskopik sistemlerde taşıma süreçlerinin incelenmesi için, bu sistemlerin sahip olması gereken bazı koşullar vardır. Kinetik kuramda da geçerli olduğunu gördüğümüz bu koşullardan bazıları şunlardır.

i) Makroskopik sistemi oluşturan atom ya da moleküller arasındaki çarpışmalar seyrek oluşan çarpışmalardır. Yani, bir molekül uzun bir süre başka bir molekül ile çarpışmadan kalabilir.

ii) Moleküller arasındaki çarpışmalar, yalnızca iki molekül arasında oluşan esnek çarpışma türündedir. Yani, aynı anda ikiden fazla molekülün çarpışmasına izin verilmez.

iii) İki molekül arasındaki uzaklık, de Broglie dalga boyundan çok büyüktür. Yani,

$$\frac{\hbar}{\sqrt{2mkT}}\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} << 1 \qquad (11.1)$$

koşulu sağlanır. Bu bağıntıda, ilk çarpan de Broglie dalgaboyu ile ilgili bir niceliktir. İkinci çarpan ise iki molekül arasındaki uzaklık boyutunda bir niceliktir.

Bu koşullara uyan parçacıklar, konum ve momentumları tam olarak belirlenebilir klasik parçacıklar gibi ele alınırlar.

11.2 Çarpışma Olasılığı

Hacmi V olan bir kap içinde N tane molekülden oluşan bir gaz sistemi ele alalım ve moleküller arasında ikili çarpışmaların gerçekleştiğini varsayalım.

Tanım olarak, bir molekülün, başka bir molekül ile birim zamanda oluşturduğu çarpışma sayısına **çarpışma hızı** denir. ω ile gösterilen çarpışma hızı, gazın geçmişinden bağımsızdır. Yani, bir molekülün daha önceden çarpışma yapıp yapmadığına bağlı değildir.

O halde, t süresi içinde P(t) olasılığıyla çarpışmadan kalabilmiş bir molekülün, t ve t+dt zaman aralığında çarpışma olasılığı ωdt olacaktır. Buna göre, P(t) olasılığıyla t süresi içinde çarpışmadan kalabilen bir molekülün, daha sonraki t+dt süresi içinde de çarpışmadan kalabilme olasılığı P(t + dt), P(t) olasılığı ile daha sonraki t ve t + dt aralığında çarpışmama olasılığı {1 -ωdt} nin çarpımına eşit olacaktır. Yani,

$$P(t + dt) = P(t)\{1 - \omega dt\} \qquad (11.2)$$

dir. Buradan P(t) çözülürse,

$$P(t) = e^{-\omega t} \qquad (11.3)$$

bulunur. Yani, bir molekülün, başka bir molekül ile çarpışmadan kalabilme olasılığı, çarpışma hızının üstel fonksiyonudur. Kuşkusuz, t = 0 için P(0) = 1 dir. Yani bir molekülün, başka bir molekül ile çarpışmadan kalabileceği çok kısa bir süre olabilir. Öte yandan, t = ∞ için, P(∞) = 0 dır. Yani, bir molekül uzun bir süre çarpışmadan kalamaz: eninde sonunda başka bir molekül ile çarpışmaya girer.

(11.2) eşitliğine uyan olasılık tanımına benzer bir tanım daha yapılabilir. Örneğin, t süresi içinde P(t) olasılığıyla çarpışmadan kalabilen bir molekülün daha sonraki t ve t + dt aralığında çarpışma olasılığı W(t) aranabilir. Kuşkusuz, bu olasılık, P(t) ile ωdt nin çarpımı olacaktır:

$$W(t) = P(t)\,\omega dt$$

$$= e^{-\omega t}\,\omega dt \qquad (11.4)$$

dir. Burada,

$$\int W(t)\,dt = 1$$

olmalıdır. Çünkü, (11.3) bağıntısına göre bir molekül, eninde sonunda, başka bir molekül bir çarpışır.

11.3 Yaşam Bağıntısı

Gözönüne alınan gaz sisteminde t süresi boyunca çarpışmadan kalabilen birim hacimdeki molekül sayısı n(t) olsun. Bu sayı, (11.3) eşitliği ile verilen P(t) olasılığıyla orantılıdır. Yani,

$$n(t) = \alpha P(t)$$

olacaktır. t = 0 da, $\alpha n(0) \equiv n_o$, yani birim hacimdeki toplam parçacık sayısına eşit olacağı için,

$$n(t) = n_o\, e^{-\omega t} \qquad (11.5)$$

yazılır. Bu bağıntıya **yaşam bağıntısı** denir ve çarpışmadan kalabilen molekül sayısının zamana bağlı ifadesini verir. Bağıntıya göre, zaman ilerledikçe çarpışma yapmadan kalabilen parçacık sayısı, çarpışma hızının üstel fonksiyonu biçiminde azalır.

Şimdi, yaşam bağıntısını değişik niceliklere bağlı olarak belirlemeye çalışalım. Herşeyden önce, denge durumuna ulaşmamış bir makroskopik sistemde, taşıma süreci içinde moleküllerin hareketi sırasında oluşturdukları çarpışmalar ve çarpışmadan sonraki saçılmalar bir olasılık sorunudur. Bu olasılık çarpışma (saçılma) tesir kesitiyle ilişkilidir. Çarpışma olayında gelen molekül noktasal bir parçacık, hedef ise geliş doğrultusuna dik, maksimum büyüklüğü σ olan bir yüzey olarak ele alınır. Ancak bu σ alanı, geometrik bir alan olarak algılanmamalıdır. Şimdi hacmi V olan makroskopik bir sistemde yüzey alanı A kalınlığı dx olan bir tabaka düşünelim. Bu tabaka içindeki molekül yoğunluğu n_h ise, Adx hacmindeki hedef içinde kalan parçacık sayısı n_h A dx dir.

O halde, bu hedefe doğru gelen bir molekülün, geliş doğrultusuna dik olan düzlem içinde çarpabileceği yüzey alanı dA ise

$$dA \propto n_h A dx$$

olacaktır. Burada orantı katsayısı σ ile gösterilirse,

$$dA = \sigma n_h A dx \qquad (11.6)$$

yazılır. Böylece, gelen molekülün bu dA yüzeyine çarpma olasılığı, olasılığın tanımından

$$dP = \frac{dA}{A} = \sigma n_h dx \qquad (11.7)$$

dir.

Öte yandan hedefe doğru gelen molekül sayısı n_g ise n_g tane molekülden bu hedefe çarpanların sayısı $dn_ç$ ise,

$$dn_ç = n_g\, dp = n_g \sigma n_h d_x \qquad (11.8)$$

olacaktır. Burada $dn_ç$, gelen molekül sayısındaki azalmayı gösterdiği için, $dn_ç = -dn_g$ yazılır. Buna göre, (11.8) bağıntısından

$$\frac{dn_g}{n_g} = -\sigma n_h dx \qquad (11.9)$$

bulunur. Bu denklemin çözümü ise,

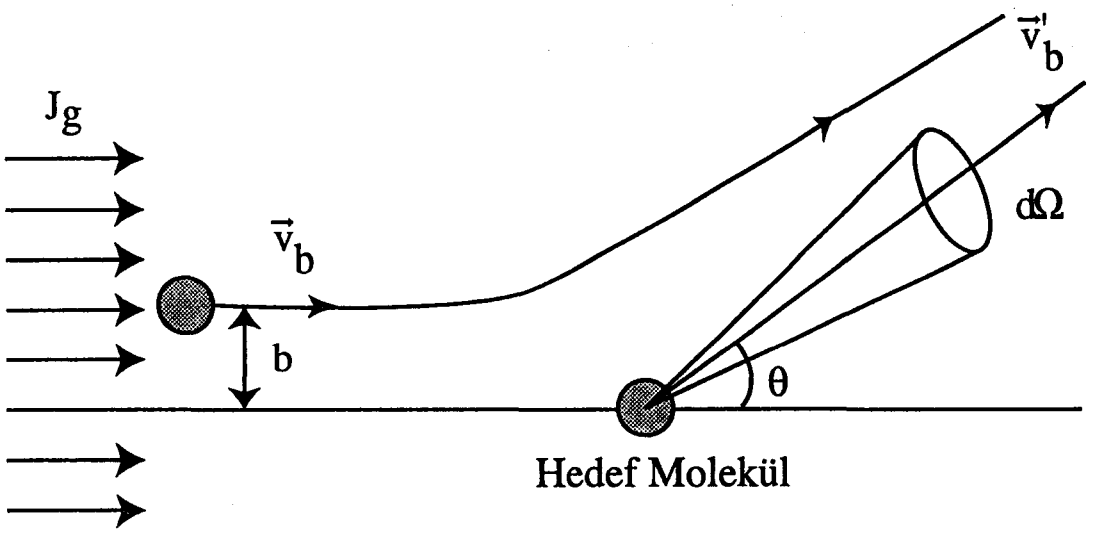
$$n_g(x) = n_g e^{-n_h \sigma x} \qquad (11.10)$$

dir. Bu bağıntı, (11.5) yaşam bağıntısıyla özdeştir. O halde, hedef içinde çarpışmadan kalabilen molekül sayısı, hedefin kalınlığının üstel fonsiyonu biçiminde azalır.

Yaşam bağıntısında geçen σ niceliğine **mikroskopik saçılma tesir kesiti** ve $n_h\sigma$ ya da **makroskopik saçılma tesir kesiti** adı verilir. O halde, hedef içinde çarpışmadan kalabilen molekül sayısı, hedef moleküllerin saçılma tesir kesitine bağlıdır.

11.4 Toplam Saçılma Tesir Kesiti

Çok sayıda moleküldeн oluşan bir sistemde, moleküllerden biri hedef molekül olarak seçilirse, geri kalan moleküller hedefe doğru v_b hızıyla gelen molekülleri oluştururlar, Şekil 11.1. Şekildeki b niceliği, bir molekülün hedef molekülüne yaklaşabildiği uzaklığı tanımlar.



Şekil 11.1. Jg molekül akısına sahip moleküllerin hedef molekülüne göre saçılması

Bağıl hızları $\vec{v}_b$ olan moleküllerden hedefe doğru birim zamanda birim alandan akan molekül sayısını J_g (molekül m^{-2} s^{-1}) ile gösterelim. Bu nicelik, gelen molekül akısını oluşturacaktır. Öte yandan, bağıl hızları v_b ve $v_b + dv_b$ aralığında yayılan ve birim zamanda saçılmaya uğrayan molekül sayısı,

$$dn_s = J_g \, \sigma(v'_b) \, d\Omega \tag{11.11}$$

olacaktır. Burada $d\Omega$, θ ve ϕ gibi iki polar açıyla tanımlanan saçılma katı açısıdır.

O halde, birim zamanda tüm doğrultularda saçılmaya uğrayan molekül sayısı,

$$n_s = \int J_g \sigma \, (v'_b) d\Omega \tag{11.12}$$

bağıntısından bulunur. Gelen molekül akısı, $d\Omega$ dan bağımsız olduğu için yukarıdaki integral,

$$\int \sigma (v_b')d\Omega = \sigma_o (v_b') \tag{11.13}$$

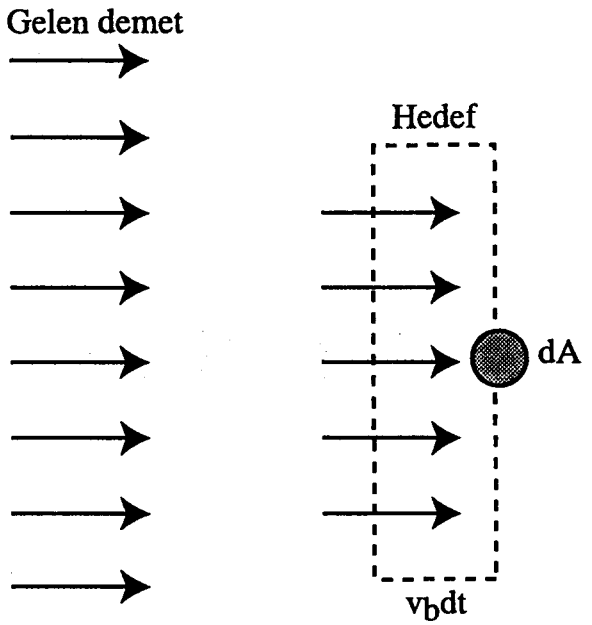
gibi bir değere ulaşır. Genelde bağıl hızın büyüklüğüne bağlı olan $\sigma_o(v_b)$ ye **toplam saçılma tesir kesiti** adı verilir ve değeri moleküller arasındaki etkileşme potansiyeli tanımlandıktan sonra bulunabilir. Biz burada toplam saçılma tesir kesiti bilenen örnekler üzerinde duracağımız için onun nasıl bulunacağı üzerinde durmayacağız.

(11.13) bağıntısı, (11.12) de kullanılırsa

$$n_s = J_g \, \sigma_o(\upsilon_b') \equiv J_g \, \sigma_o \tag{11.14}$$

bulunur. Yani, birim zamanda saçılmaya uğrayan molekül sayısı, molekül akısıyla toplam saçılma tesir kesitine bağlıdır.

Şimdi toplam saçılma tesir kesiti bilinen bir çarpışma sürecinde, çarpışma hızını oluşturmaya çalışalım. Şekil 11.2 de görüldüğü gibi hedef moleküle doğru gelen molekül demetinde birim hacimde n_g tane molekül bulunsun ve bağıl hızları $\vec{v}_b$ olsun.



Şekil 8.2. Gelen demet ve hedef molekül.

O halde, hedefin bulunduğu yerde seçilen bir dA yüzeyine dt süresi içinde gelen molekül sayısı,

$$dn_g = n_g \, \bar{v}_b \, dt \, dA \tag{11.15}$$

olacaktır. Burada, $\bar{v}_b$ moleküllerin ortalama bağıl hızlarıdır. Böylece gelen molekül akısı, yani hedefin bulunduğu yerde birim alandan birim zamanda geçen molekül sayısı,

$$J_g = dn_g / dAdt = n_g \bar{v}_b \tag{11.16}$$

olacaktır. Bu değer, (11.14) bağıntısında kullanılırsa, hedef molekül tarafından birim zamanda saçılmaya uğramış molekül sayısı,

$$n_s = n_g \bar{v}_b \sigma_o \tag{11.17}$$

olarak bulunur.

Hedef molekülün bulunduğu yerde $dV = \bar{v}_b$ dtdA büyüklüğündeki hacim elemanı içinde kalan hedef moleküllerin sayısını bulalım. Hedef moleküllerin birim hacimdeki sayılarını n_h ile gösterdiğimiz için, dV hacim elemanı içindeki hedef molekülü sayısı n_h dV olacaktır. O halde, bir tek hedef molekülü tarafından birim zamanda saçılmaya uğrayan molekül sayısı (11.17) bağıntısıyla verildiğine göre, n_hdV tane hedef molekülü tarafından saçılan molekül sayısı,

$$n_s n_h dV = n_g \bar{v}_b \sigma_o n_h dV \tag{11.18}$$

olacaktır. Bu bağıntıdaki n_g dV niceliği, hedefin bulunduğu yerde hedefle çarpışmak üzere gelen ve ortalama bağıl hızları $\bar{v}_b$ olan molekül sayısıdır. O halde, gelen molekül başına düşen çarpışma sayısı, yani çarpışma hızı (11.18) bağıntısının n_g dV sayısına bölümü olacaktır. Böylece, ω ile gösterilen çarpışma hızı,

$$\omega = \sigma_o \bar{v}_b n_h \tag{11.19}$$

olarak bulunur.

Gelen moleküllerle hedef moleküller özdeş iseler, gelen moleküllerin birim hacimdeki sayılarıyla hedef moleküllerin birim hacimdeki sayıları birbirine eşittir. Yani,

$$n_g = n_h = n = N / V \tag{11.20}$$

dir. Burada, V kabın toplam hacmi, N toplam molekül sayısı ve n de birim hacimdeki molekül sayısı, yani molekül yoğunluğudur. Buna göre, (11.19) bağıntısı,

$$\omega = \sigma_o n \bar{v}_b \tag{11.21}$$

yazılır. Demek ki çarpışma hızı, toplam saçılma tesir kesitine, molekül yoğunluğuna ve ortalama bağıl hıza bağlıdır.

Öte yandan bir molekülün, başka bir molekül ile çarpışmadan kalabileceği süre τ ise, (11.21) bağıntısından,

$$\tau = \frac{1}{\sigma_o n \bar{v}_b} \tag{11.22}$$

olacaktır. τ ya **ardışık iki çarpışma arasında geçen serbest süre** de denir. Oysa, bu süre içinde alınan yol **ortalama serbest yol** olduğu için, bir molekülün ortalama hızı v olmak üzere,

$$\bar{l} = \tau \bar{v}$$

$$= \frac{1}{n\sigma_o} \frac{\bar{v}}{\bar{v}_b} \tag{11.23}$$

olacaktır. O halde, ortalama serbest yol, molekülsel hız ile ortalama bağıl hız arasındaki oranla orantılıdır. Burada orantı katsayısı makroskopik saçılma tesir kesitinin tersidir.

Çarpışma sürecinde olan iki molekülün, birbirine göre bağıl hızları, $\vec{v}_b = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$ olarak tanımlansın. Eğer, $\vec{v}_1$ ve $\vec{v}_2$ vektörleri arasındaki açıyı α ile gösterirsek,

$$|\vec{v}_b|^2 = |\vec{v}_1|^2 + |\vec{v}_2|^2 - 2|\vec{v}_1||\vec{v}_2|\cos\alpha$$

yazılabilir. Bu bağıntıdan ortalama hız kavramına geçersek,

$$\overline{v_b^2} = \overline{v_1^2} + \overline{v_2^2} - 2\bar{v}_1\bar{v}_2\cos\alpha$$

yazılır. Moleküller gelişigüzel hareket ettikleri için $\overline{\cos\alpha} = 0$ dır. O halde,

$$\overline{v_b^2} = \overline{v_1^2} + \overline{v_2^2}$$

bağıntısı elde edilir. Burada, $\overline{v_b^2} \cong \bar{v}_b^2$ $\overline{v_1^2} \cong \bar{v}_1^2$ ve $\overline{v_2^2} \cong \bar{v}_2^2$ yaklaşımı yapılırsa, bağıl hızın ortalama değeri için,

$$\bar{v}_b = \bar{v}_1 \left\{ 1 + \left(\frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1} \right)^2 \right\}^{1/2} \tag{11.24}$$

bağıntısı bulunur.

Burada $\bar{v}_1$, çarpışmaya giren molekülün ortalama, yani molekülsel hızıdır ve (11.23) bağıntısındaki $\bar{v}$ ya özdeştir. Böylece (11.24) bağıntısı yardımıyla (11.23) yeniden yazılırsa,

$$\bar{l} = \frac{1}{n\sigma_o}\left\{1+\left(\frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1}\right)^2\right\}^{1/2} \qquad (11.25)$$

bulunur. Yani, ortalama serbest yol, çarpışma süreci içindeki iki molekülün hızlarına bağlıdır. Örneğin, bu iki molekülden biri durgun ise, $|\vec{v}_2| = 0$ alınabileceği için,

$$\bar{l} = \frac{1}{n\sigma_o}$$

bulunur. Ayrıca gelen ve hedef moleküllerin hızları birbirine eşit, yani $|\vec{v}_1| = |\vec{v}_2|$ ise,

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{n\sigma_o} \qquad (11.26)$$

bulunur. Bundan sonraki kesimlerde ortalama serbest yol için bu bağıntı kullanılacaktır.

Ortalama serbest yolun en belirgin özelliği, bir molekülün geçmişi ya da geleceği ile ilgili olmamasıdır. Yani, bir molekülün, bir çarpışmadan önce aldığı ortalama yol o çarpışmadan sonra alacağı ortalama yola eşittir. Herikisi de (11.26) bağıntısıyla verilen ortalama serbest yoldur. Başka bir değişle, çok sayıda molekülden oluşan bir gaz sisteminde, ortalama serbest yolun geçmişteki dağılımıyla gelecekteki dağılımı hep aynıdır.

11.5. Genel Taşıma Denklemi

Makroskopik sistemlerde gerçekleşen herhangi bir taşıma süreci, taşıma katsayısı adı verilen bir fiziksel nicelik ile belirlenir. Örneğin **ağdalı akış, ısıl iletkenlik** ve **kendiliğinden yayılma katsayıları,** sırasıyla, ağdalı akış, ısıl iletkenlik ve kendiliğinden yayılma süreçlerini belirleyen fiziksel niceliklerdir.

Diyelim ki, bir makroskopik sistemde bir tek molekülün herhangi bir taşıma katsayısı ile ilgili fiziksel niceliği G dir. Kuşkusuz G, enerji, momentum, parçacık yoğunluğu, sıcaklık gibi fiziksel niceliklerden herhangi biridir.

Eğer makroskopik sistem denge durumunda ise, G makroskopik sistemin her yerinde aynı değerdedir. Oysa G bir gradiente sahip ise değeri, makroskopik sistem içinde noktadan noktaya değişir.

Bu makroskopik sistemde G deki gradientin z ekseni boyunca olduğunu varsayalım. Z eksenini dik bir dA yüzeyini geçmeye çalışan bir molekülün yaptığı en son çarpışmadan sonra alabileceği ortalama yol $K\bar{l}$ dir. Burada $\bar{l}$ ortalama serbest yol ve K de ($K \leq 1$ olmak üzere) pozitif bir sayıdır. Çoğu zaman $K\bar{l}$ çok küçük olduğu için, bu aralıkta G deki değişimde çok küçük olur. Bu nedenle G niceliği,

$$G(z \pm K\bar{l}) = G(z) \pm K\bar{l}\frac{\partial G(z)}{\partial z} \tag{11.27}$$

biçiminde tanımlanabilir.

Öte yandan z eksenine dik olan dA yüzeyindeki molekül akısı, (10.38) bağıntısına göre,

$$J_z = \frac{n\bar{v}}{4} \tag{11.28}$$

dür. Böylece, -z yönünden, +z yönüne doğru gelen moleküllerin dA yüzeyinde oluşturdukları molekül akısı

$$I_G^{-+} = \frac{n\bar{v}}{4}\left[G(z) - K\bar{l}\frac{\partial G(z)}{\partial z}\right] \tag{11.29}$$

ve +z yönünden, -z yönüne doğru giden moleküllerin aynı dA yüzeyinde oluşturdukları molekül akısı da,

$$I_G^{+-} = \frac{n\bar{v}}{4}\left[G(z) + K\bar{l}\frac{\partial G(z)}{\partial z}\right] \tag{11.30}$$

dir.

O halde, dA yüzeyinde +z yönünde oluşan net akı,

$$I_G = I_G^{-+} - I_G^{+-}$$

bağıntısından bulunur. Burada, (11.29) ve (11.30) kullanılırsa,

$$I_G = -\frac{1}{2}K\bar{l}n\bar{v}\frac{\partial G(z)}{\partial z} \qquad (11.31)$$

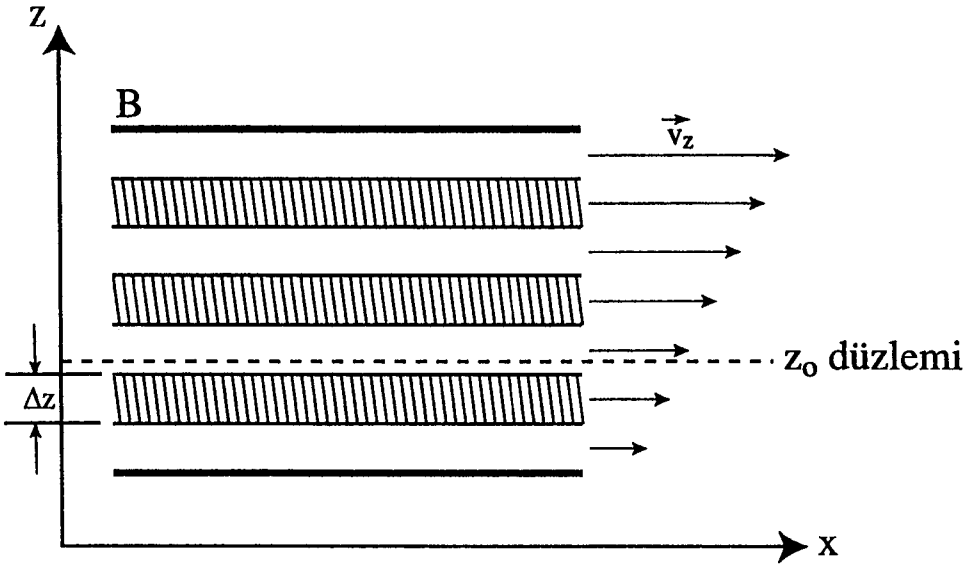
bulunur. Bu bağıntıya **taşıma denklemi** adı verilir.

Bu denklem yardımıyla taşıma süreci içinde olan herhangi bir maddenin istenilen taşıma katsayısı bulunabilir. Bundan sonraki kesimlerde bu bağıntıyı kullanarak, ağdalı akış, ısıl iletkenlik, kendiliğinden yayılma katsayıları incelenecektir.

11.6. Ağdalı Akış (Viskozluk)

Bir makroskopik sistemde, farklı hızlarda hareket eden kesimler arasında gerçekleşen momentum taşınması, o makroskopik sistemde **ağdalılık** (iç sürtünme) olayına neden olur. Şekil 11.3 silindir biçimli B borusu içinde bir makroskopik (sıvı ya da gaz) sisteminin +x ekseni yönünde hareket ettiğini gösteriyor. Şekilden görüldüğü gibi akışkanı, akış doğrultusuna paralel ve Δz kalınlıklı tabakalara ayıralım. Tabakaların hızlarının z arttıkça arttığını varsayalım. Buna göre şekildeki z_0 düzleminin üstünde kalan tabakalar, altında kalan tabakalardan daha hızlı hareket ederler. Yani makroskopik sistemin hızında z doğrultusunda bir gradient vardır.

Isıl hareketlerden ötürü akışkanı oluşturan moleküller, bir tabakadan ötekine taşınırlar. Taşınan moleküller sahip oldukları hıza karşı gelen momentumlarını da birlikte taşırlar. Böylece, hızları büyük olan tabakalar yavaşlarken, hızları küçük olan tabakalar da hızlanırlar. Bu olay, farklı hızlarla hareket eden iki tabaka arasında iç sürtünme kuvvetinin doğmasına neden olur.



Şekil 11.3 Ağdalı akış

Görülüyor ki ağdalı akışta taşıma niceliği, yani G molekülün $m\vec{v}(z)$ ile gösterilen çizgisel momentumudur. O halde, ağdalı akış için taşıma denklemi, (11.31) den,

$$I_G = -\frac{1}{2} n \bar{v} K \bar{l} m \frac{\partial v(z)}{\partial z} \qquad (11.32)$$

yazılır. Burada,

$$\eta = -\frac{1}{2} n \bar{v} K \bar{l} m \qquad (11.33)$$

kısaltması yapılırsa,

$$I_{mu} = -\eta \frac{\partial v(z)}{\partial z} \qquad (11.34)$$

elde edilir. İşte buradaki η niceliğine **ağdalı akış katsayısı** ya da **iç sürtünme katsayısı** adı verilir.

Daha önce değinildiği gibi K niceliği birden küçük bir sayıdır. Burada, K = 2/3 seçilirse, ağdalı akış katsayısı, alışıla gelen biçiminde

$$\eta = \frac{1}{3} n \bar{v} \bar{l} m \qquad (11.35)$$

yazılır. Kg m^{-1} s^{-1} , ya da Pa.s biriminde bir nicelik olan ağdalı akış katsayısı akışkanı oluşturan moleküllerin özelliklerine göre değişik değerler alır.

Ağdalı akış katsayısının normal koşullarda, yani 273K sıcaklığında ve

1.01325 N/m^2 basınçta bazı ideal gazlar için deneysel olarak ölçüler değerleri Çizelge XI.1 de verilmiştir.

ÇİZELGE XI. 1 Bazı İdeal Gazlarda Ölçelen Ağdalı Akış Katsayısı

Gaz	H_2	N_2	Hava	He	O_2	Ar	Ne
$\eta(kgm^{-1}s^{-1}) \times 10^{-5}$	0.84	1.66	1.72	1.86	1.92	2.10	2.97

Şimdi η nın bazı özellikleri üzerinde duralım.

i) Ağdalı akış katsayısı sistemdeki molekül sayısı dolayısıyla sistemin basıncına bağlı olmaksızın ifade edilebilir. Eğer (11.26) ile verilen ortalama serbest yol (11.35) bağıntısında kullanılırsa,

$$\eta = \frac{1}{\sigma_o 3\sqrt{2}} m\bar{v} \qquad (11.36)$$

bulunur. Yani molekül yoğunluğunu içermeyen bu bağıntı basıncı da içermez.

Ağdalı akış katsayısının basınçtan bağımsız görünmesi bir an için anlamız gelebilir. Çünkü, taşıma süresinde, momentumdaki değişimin, molekül sayısına, dolayısıyla basınca bağlı olacağı beklenir. Örneğin molekül sayısı iki kat artarsa z_o düzleminin bir yanından öteki yanına aktarılan momentum da iki kat artmalıdır. Ancak, molekül sayısının iki kat artması, (11.26) bağıntısına göre ortalama serbest yolun yarıya düşmesi demektir. Bu nedenle net etki aynıdır.

ii) Ağdalı akış katsayısı için verilen (11.35) bağıntısı, d bir molekülün çapı, D de silindir biçimli borunun çapı olmak üzeri,

$$\bar{l} >> d \text{ ve } \bar{l} << D \qquad (11.37)$$

koşulu sağlandığı sürece doğrudur.

Pratikte D>>d olduğu için (11.37) nin sağlanabildiği bir molekül yoğunluğu bulunabilir.

iii) (11.35) ağdalı akış katsayısını veren bağıntıdaki hız yerine molekülsel hız değeri kullanılırsa,

$$\eta = \frac{1}{3\sigma_o}\left[\frac{4mkT}{\pi}\right]^{1/2} \tag{11.38}$$

bulunur. Görülüyor ki, ağdalı akış katsayısı, akışkanı oluşturan moleküllerin kütlesi ile akışkanın sıcaklığına bağlıdır. Molekülün kütlesi ve saçılma tesir kesiti sıcaklıktan bağımsız tutulursa, ağdalı akış katsayısının sıcaklığa bağlılığı,

$$\eta \propto T^{0.5} \tag{11.39}$$

biçimindedir.

Ancak saçılma tesir kesiti sıcaklıktan bağımsız olamaz. Bu nedenle ağdalı akış katsayısının sıcaklığa bağlılığı, (11.39) dan farklı olur. Gerçekte deneysel sonuçlar, ağdalı akış katsayısının sıcaklığa bağlılığının

$$\eta \propto T^{0.7} \tag{11.40}$$

biçiminde olduğunu göstermiştir. Yani, akışkanın sıcaklığı arttıkça η, (11.39) bağıntısından daha hızlı bir biçimde artar.

Öte yandan, sürtünen yüzeyin birim alanında oluşan sürtünme kuvveti, (11.34) ile verilen momentum değişimine eşit olacaktır. Yani, ağdalı akışı oluşturan sürtünme kuvveti

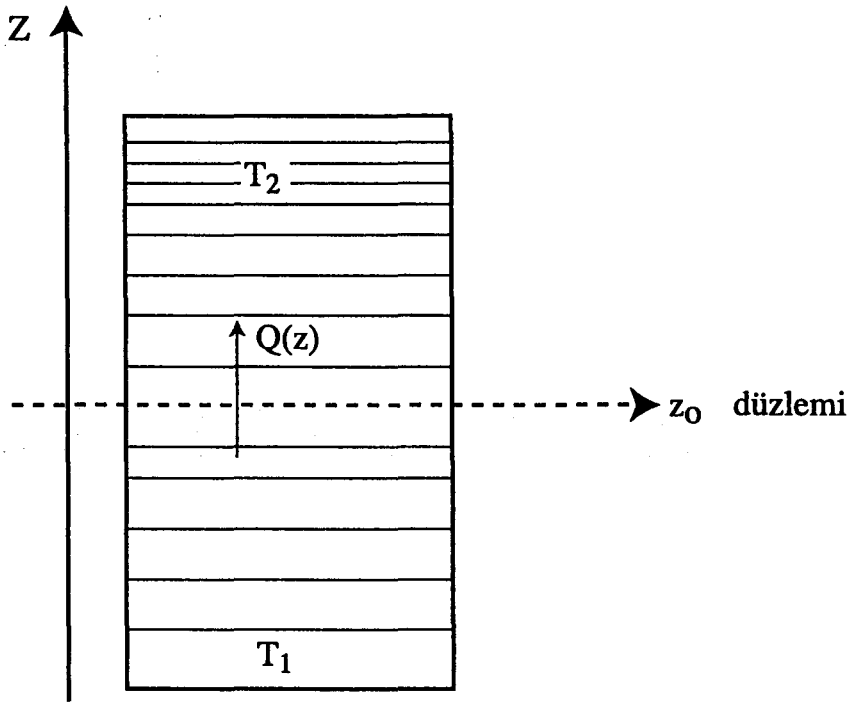
$$f = I_G = -\eta\frac{\partial v(z)}{\partial z} \tag{11.41}$$

olacaktır. Nm^{-2} biriminde tanımlanan bu kuvvet akış doğrultusunda oluşan bir kuvvettir ve hızlı hareket eden düzlemlerde akış yönünün tersi yönünde oluşur.

11.7. Isıl İletkenlik

Şekil 11.4 de görüldüğü gibi, bir makroskopik sistemin sıcaklığı z koordinatının fonksiyonu olsun . Sistem denge durumunda olmadığı için, T_1 değerindeki daha sıcak kesimden, T_2 değerindeki daha soğuk kesime doğru bir ısı akışı olur.

Şekildeki z_o düzlemine dik doğrultuda, birim alandan, birim zamanda geçen enerji Q(z) olsun.



Şekil 11.4. Isıl İletkenlik

Göz önüne alınan makroskopik sistemde bir tek parçacığın öz ısısı c, serbestlik derecesi f ve z konumundaki sıcaklık da T(z) ise, enerji akısı eş üleşim kuramına göre,

$$Q(z)=\frac{f}{2}kT(z)=cT(z) \tag{11.42}$$

biçiminde tanımlanır. Bu durumda, (11.31) ile verilen taşıma denklemindeki G(z) niceliği Q(z) dir. O halde, bu makroskopik sistemi niteleyen taşıma denklemi,

$$I_G=-\frac{1}{2}\bar{l}n\bar{v}Kc\frac{\partial T(z)}{\partial z} \tag{11.43}$$

biçiminde yazılır. Burada,

$$\lambda=\frac{1}{2}\bar{l}n\bar{v}Kc \tag{11.44}$$

kısaltması yapılırsa,

$$I_Q=-\lambda\frac{\partial T(z)}{\partial z} \tag{11.45}$$

elde edilir. Bu bağıntı **Fourier denklemi** olarak bilinir ve λ ya da **ısıl iletkenlik katsayısı** adı verilir. (11.44) bağıntısındaki K niceliği, ağdalı akışta olduğu gibi 2/3 olarak seçilirse, ısıl iletkenlik, alışıla gelen biçimi ile

$$\lambda = \frac{1}{3}\bar{l}n\bar{v}c \qquad (11.46)$$

olur.

O halde, bir sistemin ($Jm^{-1}\ s^{-1}\ K^{-1}$), ya da (watt $m^{-1}\ K^{-1}$) birimiyle ölçülen ısıl iletkenliği; öz ısıya, ortalama serbest yola, molekülsel hıza ve molekül yoğunluğuna bağlıdır. Isıl iletkenliğin, 273K sıcaklığında ve $1.01325 N/m^2$ basıncında bazı ideal gazlar için ölçülen değeri Çizelge XI.2 de verilmektedir.

ÇİZELGE XI. 2. Bazı İdeal Gazlarda Isıl İletkenlik

Gaz	Ar	N_2	Hava	O_2	Ne	He	H_2
$\lambda(Jm^{-1}s^{-1}) \times 10^{-2}$	1.63	2.26	2.37	2.37	4.64	14.1	16.6

(11.46) bağıntısında ortalama serbest yol için (11.26) bağıntısı kullanırsa,

$$\lambda = \frac{1}{\sigma_o 3\sqrt{2}}c\bar{v} \qquad (11.47)$$

elde edilir. Yani, ısıl iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığı, c, $\bar{v}$ ve σ_o niceliklerinin sıcaklığa bağımlılığına bağlı olacaktır. Genel olarak c ve σ_o sıcaklıktan bağımsız düşünülürse, ısıl iletkenliğin sıcaklığa bağlığı $\bar{v}$ nin ki gibi olacaktır. Yani,

$$\lambda \propto T^{0.5} \qquad (11.48)$$

dir. Ancak ağdalı akış katsayısında olduğu gibi ısıl iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı (11.48) bağıntısından daha hızlıdır.

(11.36) bağıntısı, (11.46) bağıntısıyla karşılaştırılırsa,

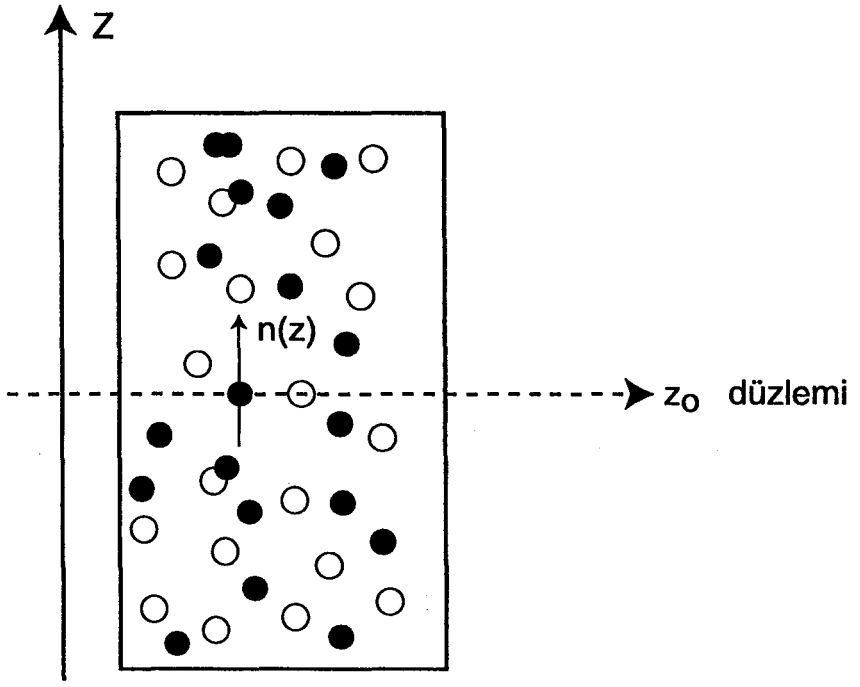
$$\frac{\lambda}{\eta} = \frac{c}{m} \qquad (11.49)$$

bağıntısı bulunur. Burada, c/m niceliği, gözönüne alınan makroskopik sistemde kütle başına düşen öz ısıyı belirler ve deneysel olarak ölçülen niceliktir. Bu nedenle, bir makroskopik sistemde ağdalılık ile ısıl iletkenlik, o sistemin aynı özelliklerini taşır sonucunu çıkarabiliriz.

11.8. Kendiliğinden Yayılma Hareketi

Benzer moleküllerden oluşan bir makroskopik sistem ele alalım. Ancak bu moleküllerden bazıları, örneğin Şekil II.5 deki dolu yuvarlaklar, geri kalan moleküllere göre ışın-etkinlik ya da paramagnetiklik gibi ayırdedici özelliğe sahip olsunlar. Bu moleküllere etiketlenmiş moleküller diyelim ve birim hacimdeki sayılarını n_e ile gösterelim.

Eğer, makroskopik sistem denge durumunda ise, etiketlenmiş moleküller düzgün bir dağılım gösterirler. Öte yandan, sistem dengede değilse, etiketlenmiş moleküllerin dağılımı konuma bağlı olacaktır. Yani Şekil 11.5 de görüldüğü gibi, $n_e = n_e(z)$ olacaktır. Ancak, sistem maksimum entropiye sahip olma eğilimi içinde olduğu için etiketlenmiş moleküller n(z) dağılımını en olası dağılım yapacak biçimde hareket ederler. Etiketlenmiş moleküllerin bu hareketine **kendiliğinden yayılma** hareketi denir.



Şekil 11.5. Kendiliğinden Yayılma

Birim hacmindeki molekül sayısı n olan böyle bir sistemde taşıma niceliği

$$G(z)=\frac{n(z)}{n} \tag{11.50}$$

olacaktır. Böylece kendiliğinden yayılma hareketini niteleyen taşıma denklemi, (11.31) den,

$$\begin{aligned} I_G &= -\frac{1}{2} n \bar{v} \bar{l} K \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{n(z)}{n}\right) \\ &= -\frac{1}{2} \bar{v} \bar{l} K \frac{\partial n(z)}{\partial z} \end{aligned} \tag{11.51}$$

bulunur. Burada, ağdalı akış ve ısıl iletkenlikte olduğu gibi K=2/3 alınır ve

$$D=\frac{1}{3}\bar{v}\bar{l} \tag{11.52}$$

kısaltması yapılırsa,

$$I_n=-D\frac{\partial n(z)}{\partial z} \tag{11.53}$$

bulunur. D ye **kendiliğinden yayılma katsayısı** denir. Görülüyor ki kendiğinden yayılma katsayısı $\bar{v}$ ve $\bar{l}$ nicelikleriyle orantılıdır.

(11.52) bağıntısındaki ortalama serbest yol için (11.26) bağıntısı kullanılırsa

$$D=\frac{1}{\sigma_o 3\sqrt{2}}\frac{\bar{v}}{n_e} \tag{11.54}$$

bulunur. Burada, n_e etiketlenmiş molekül yoğunluğunu göstermektedir. O halde, D kendiliğinden yayılma katsayısı, etiketlenmiş molekül sayısına dolayısı ile ortamın

basıncına bağlı olacaktır. (11.54) bağıntısında $p = n_e kT$ ve $\bar{v} = (8kT/m\pi)^{1/2}$ nicelikleri kullanılırsa,

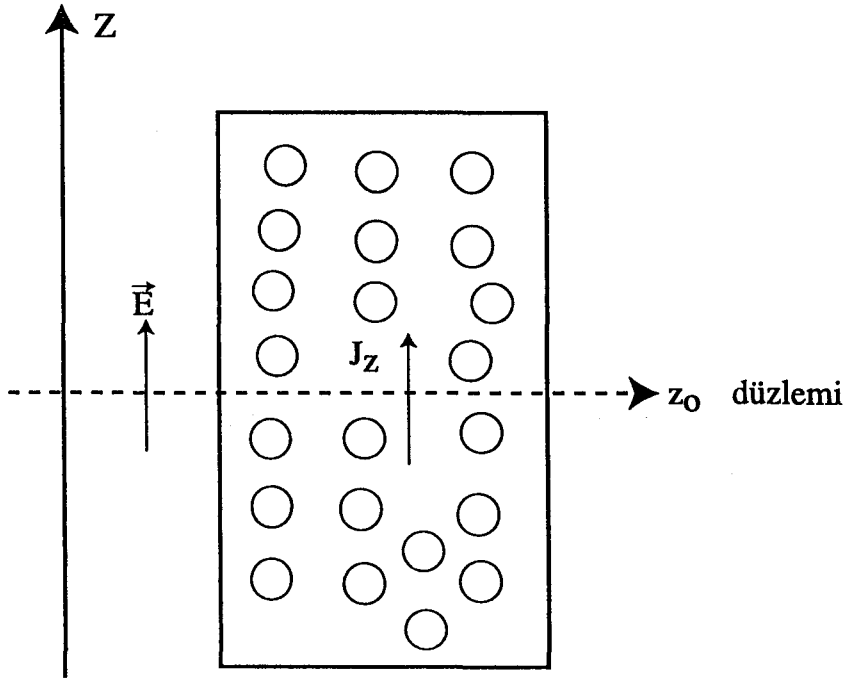
$$D = \frac{2}{3\sigma_o} \frac{(kT)^{3/2}}{p(\pi m)^{1/2}} \qquad (11.55)$$

bulunur. σ_o ın sıcaklıktan bağımsız olduğu durumlarda kendiliğinden yayılma katsayısı, sıcaklığın 3/2 kuvvetiyle doğru, basınçla ve kütlenin kara kökü ile ters orantılı olduğu kolayca görülmektedir.

Eğer sistemi oluşturan etiketlenmiş moleküller ile geri kalan moleküllerin hareketleri ve dinamik özellikleri farklı ise sistem iki ayrı tür molekülden oluşmuş demektir. Bu durumda, kendiliğinden yayılma katsayısı (11.52) deki tanıma uymaz.

11.9. Elektriksel İletkenlik

Şimdi de hareket serbestliği olan yüklü parçacıklardan oluşan bir makroskopik sistem ele alalım. Bu sisteme, Şekil 11.6 da görüldüğü gibi z doğrultusunda $\vec{E}$ elektriksel alan uygulandığını varsayalım. Elektriksel alan etkisinde kalan moleküller z doğrultusunda hareket ederler.



Şekil 11.6. Elektriksel İletkenlik

Tanım olarak, z_o düzleminde birim alandan birim zamanda geçen yüklü parçacıkların taşıdıkları yüke **yük akısı** denir ve j_z ile gösterilir. Klasik elektromagnetik kurama göre yük akısı, sisteme uygulanan elektriksel alanın şiddetiye orantılıdır. Yani,

$$j_z = \sigma_e E \tag{11.56}$$

yazılır. Bu bağıntıdaki orantı katsayısı σ_e ye makroskopik sistemin **elektriksel iletkenliği** denir.

Şimdi, herbirinin kütlesi m, yükü e olan parçacıklardan oluşan bir seyreltik gaz sistemi için σ_e yi, bazı veriler cinsinden, ifade etmeye çalışalım. Böyle bir sistemde oluşan olay, ya bir gaz içinde çok az sayıda seçilen iyonların geri kalan ve yüksüz olan atomlarla (moleküllerle) çarpışması, ya da metallerdeki iletim elektronlarının öteki afomlarla çarpışması olabilir.

Sisteme z doğrultusunda $\vec{E}$ elektriksel alanı uygulandıktan sonra yüklü parçacıklar z doğrultusunda $\bar{v}_b$ gibi bir bağıl ortalama hıza ulaşsınlar. Buna göre, z_o düzleminde birim alandan birim zamanda geçen yüklü parçacıkların oluşturduğu yük akısı,

$$j_z = en_y \bar{v}_b \tag{11.57}$$

olacaktır. Burada, n_y yüklü parçacık yoğunluğudur. Bu bağıntı (11.56) ile karşılaştırılırsa,

$$\sigma_e = \frac{en_y}{E}\bar{v}_b \tag{11.58}$$

bulunur.

Şimdi, bu bağıntıyı değişik bir biçimde yazmaya çalışalım.

Sisteme $\vec{E}$ elektriksel alanı uygulandığı zaman yüklü bir parçacığın ya da iyonun bağıl hareket denklemi,

$$\mu\frac{d\vec{v}_b}{dt} = e\vec{E} \tag{11.59}$$

olacaktır. Burada μ iyonun indirgenmiş kütlesidir. Bu denklemin çözümü,

$$v_b(t) = v_b(0) + \frac{eE}{\mu} t \tag{11.60}$$

dir. O halde, z doğrultusundaki ortalama bağıl hız,

$$\bar{v}_b(t) = \bar{v}_b(0) + \overline{\left(\frac{eEt}{\mu}\right)} \tag{11.61}$$

olacaktır. Burada, başlangıç koşulu olarak t = 0, E = 0, $v_b(0) = 0$ varsayılırsa,

$$\bar{v}_b(t) = \frac{eE}{\mu} \bar{t} \tag{11.62}$$

bulunur. Bulunan $\bar{v}_b(t)$, (11.58) bağıntısında kullanılırsa,

$$\sigma_e = \frac{e^2 n_y}{\mu} \bar{t} \tag{11.63}$$

elde edilir. Böylece, elektriksel iletkenlik yalnızca ortalama zamana bağlı olarak ifade edilmiş oldu.

Seçilen makroskopik sistemde, çarpışmalar yalnızca yüklü parçacıklarla yüksüz atom ya da moleküller arasında oluşuyorsa, ortalama zaman (11.22) bağıntısındaki tanımına uygun olarak,

$$\bar{t} \equiv \tau = \frac{1}{\sigma_o n_h \bar{v}_b}$$

yazılır. Burada n_h, yüklü parçacıklara göre hedef olarak seçilen yüksüz atomların yoğunluğu, σ_o da **iyon-yüksüz atom saçılma tesir kesitidir.**

O halde, (11.63) bağıntısında ortalama zaman için yukarıdaki değer kullanılırsa,

$$\sigma_e = \frac{e^2}{\mu \sigma_o} \frac{n_y}{n_h \bar{v}_b} \tag{11.64}$$

bulunur. Demek ki, elektriksel iletkenlik iyonların ya da yüklü parçacıkların yüküne, yoğunluğuna, bağıl hızına ve hedef molekül yoğunluğu ile saçılma tesir kesitine bağlıdır.

Şimdi, iyonların ortalama bağıl hızlarını oluşturmaya çalışalım. 10. Bölüm de gördüğümüz gibi yüksel sıcaklıklarda,

$$\overline{v^2} = 3kT/m$$

idi. Bir iyonun ya da yüklü parçacığın kütlesi m_y ise, iyonların hızı için yukarıdaki bağıntıdan,

$$\overline{v_y} = 3kT/\, m_y \tag{11.65}$$

yazılabilir. Benzer biçimde, hedef olarak seçilen yüksüz iyonların kütlesi m_h ise,

$$\overline{v_h} = 3kT/\, m_h \tag{11.66}$$

olacaktır.

O halde, Kesim 11.4 de tanımlandığı gibi, yüklü parçacıkların ortalama bağıl hızı,

$$\overline{v_b}^2 = \overline{v_y}^2 + \overline{v_h}^2$$

dir. Ya da, (11.65) ve (11.66) bağıntılarından,

$$\overline{v_b}^2 = 3kT/\, \mu \equiv \overline{v_b}^2 \tag{11.67}$$

bulunur. Böylece, makroskopik sistemin elektriksel iletkenliği için, (11.64) bağıntısından,

$$\sigma_e = \frac{e^2}{\sigma_o}\,\frac{n_y}{n_h}\,\frac{1}{\sqrt{3\mu kT}} \tag{11.68}$$

eşitliği yazılır. Böylece, makroskopik sistemin elektriksel iletkenliği e, μ, n_y, n_h ve T gibi fiziksel niceliklere bağlı olarak ifade edilmiş oldu.

Taşıma süreçlerinin kinetiği, temel de çarpışma olayına dayandığı için (11.68) eşitliği ile verilen elektriksel iletkenliğin tartışılması, indirgenmiş kütle olan μ ye göre kolaylıkla yapılabilir.

Diyelim ki, makroskopik sistemdeki iyonların kütlesi, yüksüz atom ya da moleküllerin kütlesine göre çok küçük, yani,

$$m_y << m_h$$

olsun. Bu durumda, indirgenmiş kütle tanımından $\mu \cong m_y$ olacaktır. Buna göre, sistemin elektriksel iletkenliği,

$$\sigma_e = \frac{e^2}{\sigma_o}\,\frac{n_y}{n_h}\,\frac{1}{\sqrt{3m_y kT}} \tag{11.69}$$

olacaktır. Yani, elektriksel iletkenlik yüksüz atomların kütlelerinden bağımsızdır.

Öte yandan,

$$m_y >> m_h$$

ise, yani iyonların kütlesi, yüksüz moleküllerin kütlesinden çok büyük ise $\mu \cong m_h$ olacaktır. Buna göre elektriksel iletkenlik,

$$\sigma_e = \frac{e^2}{\sigma_o}\,\frac{n_y}{n_h}\,\frac{1}{\sqrt{3m_n kT}} \qquad (11.70)$$

gibi biri bağıntıya dönüşür. Bu durumda da elektriksel iletkenlik iyonların kütlesine bağlı değildir. Ancak heriki durumda da elektriksel iletkenlik, ortam içindeki iyon yoğunluğu ile yüksüz atomların yoğunluğuna bağlıdır. Daha açık bir değişle, elektriksel iletkenlik, iyon yoğunluğuyla doğru, yüksüz atom yoğunluğuyla ters orantılıdır.

11.10. Örnek Çözümler

1. Yayılma Denklemi.

Benzer moleküllerden oluşan bir makroskopik sistemde, bazı moleküllerin ayırdedici özelliği olduğunu varsayalım. Bu moleküllerin sayısını zaman ve konuma bağlı olarak veren bir bağıntı bulunuz.

Ayırdedici özelliği olan moleküllerin herhangi bir z konumunda ve t anındaki birim hacme düşen sayıları $n_a(z,t)$ olsun. O halde kesiti A ve kalınlığı dz olan bir hacim elemanı içindeki sayı $n_a(z,t)$ Adz olacaktır.

Öte yandan, bu hacim elemanı içindeki ayırdedici özelliği olan molekül sayısındaki değişim, bu hacim elemanına gelen molekül sayısı ile bu hacim elemanından çıkan molekül sayısı farkı kadar olacaktır. Yani,

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[n_a(z,t)\,A dz\right] = A\left[J_z(z) - J_z(z+dz)\right]$$

dir. Burada, $J_z(z)$, z konumundaki molekül akısıdır. Benzer biçimde, $J_z(z + dz)$ de (z + dz) konumundaki molekül akısıdır. Yukarıdaki bağıntıdan,

$$\frac{\partial n_a(z,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_a(z)}{\partial z}$$

bulunur. Bu bağıntıda, J_z (z) yerine (11.53) deki karşılığı kullanılırsa,

$$\frac{\partial n_a(z,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n_a(z,t)}{\partial z^2} \qquad (11.71)$$

bulunur. Bu bağıntıya **yayılma denklemi** denir.

2. Karşılıklı Yayılma

Farklı moleküllerden oluşmuş bir makroskopik sistemdeki kendiliğinden yayılma hareketini inceleyiniz.

Makroskopik sistemi oluşturan iki tür molekül olduğunu varsayalım. Bir tür moleküller m_1 ve öteki tür moleküller de m_2 kütleli olsun. Ayrıca, bu molekül türlerinin yoğunlukları da n_1 ve n_2 olsun. Buna göre makroskopik sistemde her an

$$n_1 + n_2 = \text{Değişmez}$$

kalır.

Eğer n_1 ve n_2 kendi içinde denge durumunda değilse, bunlar sürekli olarak değişir. Bu durum, iki tür molekülün ayrı ayrı yayıldığını gösterir. O halde iki tür molekül için ayrı ayrı taşıma ya da yayılma denklemi yazılır. (11.53) e benzer biçimde,

$$I_{n_1} = -D_1\frac{\partial n_1(z)}{\partial z} \qquad (11.72)$$

$$I_{n_2} = -D_2\frac{\partial n_2(z)}{\partial z} \qquad (11.73)$$

yazılır. Burada, (11.52) bağıntısına göre,

$$D_1 = \frac{1}{3}\bar{v}_1\bar{l}_1 \tag{11.74}$$

$$D_2 = \frac{1}{3}\bar{v}_2\bar{l}_2 \tag{11.75}$$

dir ve kuşkusuz D_1, D_2 den farklıdır. Bu sistemde D_1 ve D_2 yayılma katsayılarının birbirinden farklı olması, (11.72) ve (11.73) taşıma denklemlerinin belirlediği akıların birbirini ayarlayamadığını gösterir. Bu durum sistemde basıncın zorlandığı anlamına gelir.

Bu nedenle bu makroskopik sistemde, (11.72) ve (11.73) ile verilen taşıma denklemlerine ek olarak hidrodinamik taşınma da ortaya çıkar. Yani makroskopik sistem öyle bir davranış içine girer ki, toplam basınç değişmez kalır. Makroskopik sistemin toplam hareketine karşı gelen hız v ise

$$I_{n_1} + I_{n_2} + (n_1 + n_2)\, v = 0 \tag{11.76}$$

olacaktır. Burada gazın hızı çekilirse,

$$\begin{aligned} v &= -\frac{1}{n_1 + n_2}\left[I_{n_1} + I_{n_2}\right] \\ &= -\frac{1}{n_1 + n_2}\left[-D_1\frac{\partial n_1(z)}{\partial z} - D_2\frac{\partial n_2(z)}{\partial z}\right] \end{aligned} \tag{11.77}$$

yazılır. Eğer,

$$\frac{\partial n_1(z)}{\partial z} = -\frac{\partial n_2(z)}{\partial z} \tag{11.78}$$

alınırsa,

$$v = \frac{1}{n_1 + n_2}(D_1 - D_2)\frac{\partial n_1(z)}{\partial z} \tag{11.79}$$

yazılabilir. O halde m_1 kütleli moleküller için toplam molekül akısı

$$I_1 = I_{n_1} + n_1 v$$

$$= -D_1 \frac{\partial n_1(z)}{\partial z} + \frac{n_1}{n_1 + n_2}(D_1 - D_2)\frac{\partial n_1(z)}{\partial z}$$

yazılır. Buradan da,

$$I_1 = -D_{12} \frac{\partial n_1(z)}{\partial z} \tag{11.80}$$

taşıma denklemine ulaşılır, öyle ki,

$$D_{12} = \frac{D_1 n_2 + D_2 n_1}{n_1 + n_2} \tag{11.81}$$

kısaltması yapıldı.

Benzer biçimde m_2 kütleli moleküller için toplam molekül akısı

$$I_2 = I_{n_2} + n_2 V$$

yazılırsa,

$$I_2 = -D_{21} \frac{\partial n_2(z)}{\partial z} \tag{11.82}$$

ve

$$D_{21} = \frac{D_1 n_2 + D_2 n_1}{n_1 + n_2} \tag{11.83}$$

bağıntıları bulunur. Burada, $D_{12} = D_{21}$ olan D niceliğine makroskopik sistemin **karşılıklı yayılma katsayısı** adı verilir. Görülüyor ki, dinamik özellikleri farklı moleküllerden oluşmuş bir makroskopik sistemde kendiliğinden yayılma hareketi, Kesim 11.8 de incelendiği gibi bir tek yayılma katsayısı ile tanımlanamaz. O halde, iki tür molekülden oluşan bir makruskopik sistem de taşıma denklemi (11.80) ve (11.82) den

$$I_1 = -D \frac{\partial n_1(z)}{\partial z}$$

ve

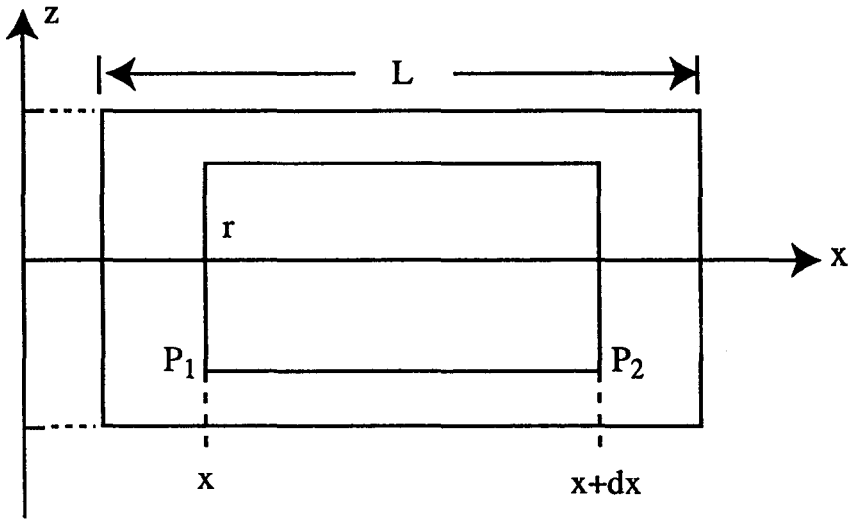
$$I_2 = -D \frac{\partial n_2(z)}{\partial z} \tag{11.84}$$

dir.

3. İvmesiz Akış.

Ağdalı akış katsayısı η olan bir akışkan, uzunluğu L ve yarıçapı R olan bir tüp içinde tüpün iki ucu arasındaki basınç farkı nedeniyle akıyor. Tüp içinde r(r<R) yarıçaplı ve L uzunluklu silindirik bir akışkan kesiminin ivmelenmeden akması için gerekli koşul nedir?

Tüp içinde yarıçapı r ve uzunluğu dx olan bir akışkan kesimi ele alalım, Şekil 11.7.



Şekil 11.7. Bir tüp içindeki ağdalı akış.

Alınan kesitin iki ucu arasındaki basınç farkına karşı gelen kuvvet F_b olsun Şekilden görüldüğü gibi,

$$F_b = \pi r^2 [P_1 - P_2] \qquad (11.85)$$

olacaktır. Oysa, ağdalı akış kuvveti, (11.41) bağıntısına göre,

$$f_{zx} = -\eta \frac{\partial v(z)}{\partial z}$$

bağıntısından bulunabilir. Yani, sürtünme yüzeyi A = 2πrdx ise,

$$F_{zx} = Af_{zx}$$

$$= -2\pi r dx \ \eta \frac{\partial v(z)}{\partial z} \qquad (11.86)$$

dir. Seçilen akışkan kesiminin ivmelenmeden akması için gerekli koşul, $F_b = F_{zx}$ olmasıdır. Böylece, (11.85) ve (11.86) bağıntılarından,

$$\pi r^2 \left[P_1 - P_2\right] = -2\pi r \eta \frac{\partial v(z)}{\partial z} dx$$

yazılır. Buradan da,

$$r \frac{\partial P(x)}{\partial x} = 2\eta \frac{\partial v(z)}{\partial z} \qquad (11.87)$$

bulunur. O halde, aranan koşul (11.87) bağıntısı olmalıdır.

4. Argon Gazının Ağdalı Akış Katsayısı.

Argon gazının 1 atmosfer basınç ve 298K sıcaklıktaki ağdalı akış katsayısını hesaplayınız.

Ağdalı akış katsayısı (11.36) bağıntısına göre,

$$\eta = m\bar{v}/3\sqrt{2}\sigma_o$$

idi. Burada, $\bar{v}$ yerine $v_{kok} = (3kT/m)^{1/2}$ ve $\sigma_o = \pi d^2$ alınırsa,

$$\eta = (mkT/6)^{1/2} / \pi d^2 \qquad (11.88)$$

yazılır. Burada, d, Argon molekülünün çapıdır. O halde, (11.88) bağıntısından η nın hesaplanabilmesi için m ve d nin bilinmesi gerekir.

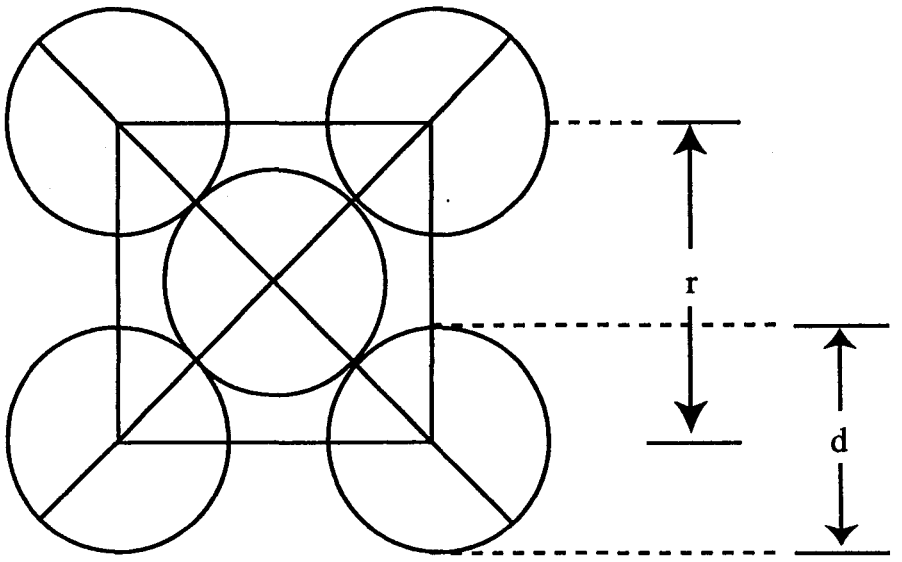
Argon, yüzey merkezli bir katı örgü yapısı içindedir. Yani, Şekil 11.8 de görüldüğü gibi, argon molekülleri bir küpün köşe ve yüzeylerinin merkezine yerleşmiştir. O halde, şekle göre,

$$r = d\sqrt{2}$$

olacaktır. Böylece, molekül başına düşen hacim,

$$V_m = (d\sqrt{2})^3/4 = \sqrt{2}\, d^3/2 \qquad (11.89)$$

bulunur.



Şekil 11.8. Argon moleküllerinin oluşturduğu katı örgü.

Öte yandan, Argon un atom ağırlığı $M_A = 39.9$ dur. O halde, bir Argon molekülünün kütlesi,

$m = M_A / N_A = 39.9 / 6.02\text{x}10^{23} = 6.63 \text{ x } 10^{-26}$ (kg/atom) bulunur. Argon un özkütlesi $\rho = 1.65 \text{ x } 10^3$ kg/m^3 olduğuna göe,

$$V_m = m/\rho = 4.0\text{x}10^{-29} \text{ m}^3$$

bulunur. Bu değer, (11.89) bağıntısında kullanılırsa,

$$d = 3.84\text{x}10^{-10} \text{ m}$$

bulunur. O halde, (11.88) bağıntısından

$$\eta = 1.47\text{x}10^{-5} \text{ (kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}) \qquad (11.90)$$

bulunur.

5. Yalıtkanlarda Isıl İletkenliğin Sıcaklığa Bağlılığı.

Yalıtkan katı bir örnekte ısıl iletkenliğin sıcaklığa bağlılığını inceleyiniz.

Yalıtkan maddelerde ısıl iletkenlik fononlardan kaynaklanmaktadır. O halde, (11.46) bağıntısıyla verilen,

$$\lambda = \frac{c n_f}{3} \bar{l} \bar{v}$$

eşitliğindeki niceliklerin sıcaklığa bağlılığı şöyledir. n_f fonon sayısıdır ve sıcaklığın düşük olduğu durumlarda T^3 ile orantılıdır. $\bar{v}$ ses dalgalarının çizgisel hızıdır ve sıcaklıktan bağımsızdır. c ısı sığasıdır ve düşük sıcaklıklarda $\bar{\varepsilon} \cong kT$ olduğu için $c = \partial\bar{\varepsilon} / \partial T$ = değişmez bir değer alır. Yani c de sıcaklıktan bağımsızdır. $\bar{l}$ fononların ortalama serbest yoludur. Düşük sıcaklıklarda fononlar katının duvarları tarafından saçılmaya uğradığı için, ortalama serbest yol yaklaşık olarak katının boyutlarına eşittir ve sıcaklıktan bağımsızdır.

Böylece yalıtkan katının ısıl iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı yalnızca n_f fonon sayısının sıcaklığa bağlılığı gibi olacaktır. O halde,

$$\lambda \propto T^3 \qquad (11.91)$$

bağlılığı gösterir.

6. Metallerde Isıl İletkenlik.

(11.46) eşitliği ile verilen ısıl iletkenlik bağıntısını metaller için nitel olarak uygulayınız.

Metallerde ısı taşınımı, iletim elektronlarıyla yapılmaktadır. İletim elektronlarının dalga özelliği gözönüne alındığı zaman, onların periyodik kristal örgü yapısı gösteren bir metal içinden saçılmadan geçtikleri bilinir.

Ancak, kristal örgünün periyodikliği, metal içinde bulunan yabancı katkı atomlarından ötürü bozulur. Bu nedenle, iletim elektronları, hem katkı atomları, hem de fononlar tarafından saçılmaya uğrarlar. Böylece metallerde ısıl iletkenlik, **a)** elektron-katkı atomu, **b)** elektron-fonon saçılması tarafından kontrol edilir.

Örnek olarak çakışık fermi fazı oluşturan iletim elektronlarını inceleyelim.

Isıl iletkenliğe katkı getiren iletim elektronlarının sayısı, enerjileri fermi enerjisi ε_F civarında olan elektron sayısı kadardır. Başka bir değişle, Bölüm VII de bir femi gazında değişmez hacim altındaki ısı sığasına, iletim elektronlarının yaklaşık olarak $n(\pi^2\, kT/3\, \varepsilon_F)$ tanesinin katkıda bulunduğunu görmüştük. O halde,

$$\lambda = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{l} \, nc$$

ısıl iletkenliğindeki nc niceliğinin sıcaklığa bağlılığı,

$$nc \propto (3k/2) \left\{ n(\pi^2 \, kT/3\varepsilon_F) \right\} \propto T \qquad (11.92)$$

biçiminde olacaktır.

Şimdi bu sonucu iki ayrı yaklaşım altında inceleyelim.

i) Düşük Sıcaklık Yaklaşımı.

Bu durumda, n_f fonon sayısı, katkı atomları sayısı n_k dan küçüktür. Bu nedenle, ısıl iletkenik büyük ölçüde elektron-katkı atomu saçılmasından kaynaklanır. n_k değişmez olduğu için, $\bar{l}_k$ elektron-katkı atomu ortalama serbest yolu, sıcaklıktan bağımsızdır. $\bar{v}$ ortalama hız hemen hemen fermi hızına eşittir ve σ_o ile birlikte sıcaklıktan bağımsızdır. Böylece ısıl iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı (11.92) deki (nc) niceliğinin sıcaklığa bağlılığı gibi olacaktır.

Yani,

$$\lambda_k \propto T \qquad (11.93)$$

dir.

ii) Yüksek Sıcaklık Yaklaşımı.

Bu durumda, n_f fonon sayısı, katkı atomu sayısından büyüktür. O halde, ısıl iletkenliğe en büyük katkı elektron-fonon saçılmasından gelecektir. Öte yandan, fonon sayısının sıcaklığa bağlılığı, fotonlarda olduğu gibi T biçimindedir. O halde, $\bar{l}_f$ elektron-fonon ortalama serbest yolunun sıcaklığa bağlılığı T^{-3} olacaktır. $\bar{v}$ ve σ_o sıcaklıktan bağımsız ise, ısıl iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı (nc) ve $\bar{l}_f$ niceliklerinden kaynaklanır. Böylece,

$$\lambda_f \propto T \, T^{-3} = T^{-2} \qquad (11.94)$$

dir. Yani, elektron-fonon etkileşmesine bağlı olarak oluşan ısıl iletkenlik, sıcaklığın karesiyle ters orantılıdır.

Genelde elektronlar, katkı atomları ve fononlar tarafından ayrı ayrı saçılmaya uğrarlar. O halde, ısıl iletkenliğin tersi olan ısıl direnç, birbirinden bağımsız bu sürecin getirdiği katkıların toplamıdır. Yani,

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_k} + \frac{1}{\lambda_f}$$

dir. a ve b birer katsayı olmak üzere,

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{a}{T} + bT^2 \qquad (11.95)$$

yazılır. İşte metallerde ısıl iletkenliğin sıcaklığa bağlılığını kontrol eden bağıntı budur.

7. Parçacık Akışı.

Bir bölme ile iki eşit kesime bölünen bir kabın kesimlerinin her birine farklı türden eşit sayıda parçacık konuyor ($n_a = n_b = n$). Kabı ikiye bölen bölme üzerine alanı S olan bir delik açılarak, bir kesimden öteki kesime parçacıkların akmasına izin veriliyor. Parçacık akışını zamana bağlayan bir ifade bulunuz.

Başlangıçta, yani t = 0 anında, kabın bir kesiminde herbirinin ortalama hızı v_a olan a tipinde n_a tane ve ikinci kesiminde de hızları v_b olan b tipinide n_b tane parçacık olsun. Parçacıkların sıcaklıkları T olsun. Alanı S olan delik aracılığı ile parçacıkların, kabın bir kesiminden ötekine geçmelerine izin verilsin.

t süresi sonunda, kabın birinci kesiminde kalan a tipindeki parçacık sayısı $n_{a_1}(t)$ ve ikinci kesimine geçen parçacık sayısı da n_{a_2} (t) olsun. Benzer biçimde kabın ikinci kesiminde kalan b tipindeki parçacık sayası n_{b_2} (t) ve birinci kesimine geçen sayı da n_{b_1} (t) olsun. Başlangıç koşullarına göre,

$$\begin{aligned} n_{a1}(o) &= n_a \\ n_{a2}(o) &= o \\ n_{a1}(t) + n_{a2}(t) &= n_a \equiv n \end{aligned} \qquad (11.96)$$

ve

$$\begin{aligned} n_{b1}(o) &= o \\ n_{b2}(o) &= n_b \\ n_b(t) + n_{b2}(t) &= n_b \equiv n \end{aligned} \qquad (11.97)$$

yazılır.

Öte yandan, (10.33) bağıntısına göre, bölme üzerindeki delikten birim zamanda kabın bir kesiminden öteki kesimine geçen a tipi molekül sayısı,

$$\frac{n_{a_1}(t)}{V}\frac{Sv_a}{4} \tag{11.98}$$

ve ters yönde geçenlerin sayısı da

$$\frac{n_{a_2}(t)}{V}\frac{Sv_a}{4} \tag{11.99}$$

olacaktır. O halde, kabın bir kesiminde bulunan a tipindeki molekül sayısının zamana göre değişim, (11.98) e (11.99) dan,

$$\frac{dn_{a_1}(t)}{dt} = -\frac{n_{a_1}(t)}{V}\frac{Sv_a}{4} + \frac{n_{a_2}(t)}{V}\frac{Sv_a}{4}$$

$$= \frac{Sv_a}{4V}\left[n_{a_1}(t) - n_{a_2}(t)\right]$$

olur. (11.96) dan

$$n_{a_2}(t) = n - n_{a_1}(t) \tag{11.100}$$

alınır ve yukarıdaki bağıntıda kullanılırsa,

$$\frac{dn_{a_1}(t)}{dt} = -\frac{Sv_a}{4V}\left[n_{a_1}(t) - \frac{n}{2}\right] \tag{11.101}$$

bulunur. Bu denklemin çözümü ise,

$$n_{a_1}(t) = \frac{n}{2}\left[1 + e^{-\alpha_1 t}\right] \tag{11.102}$$

olur. burada,

$$\alpha_1 = Sv_a/2V \tag{11.103}$$

kısaltması yapıldı. (11.102) bağıntısı, (11.100) de kullanılırsa, kabın ikinci kesimindeki a tipi parçacık sayısı için

$$n_{a_2}(t) = \frac{n}{2}\left[1 - e^{-\alpha_1 t}\right] \tag{11.104}$$

bağıntısı bulunur.

(11.102) ve (11.104) bağıntılarına benzer bağıntılar, b tipi parçacıklar için de bulunabilir. Örneğin, kabın ikinci kesimindeki b tipi parçacık sayısı,

$$n_{b_2}(t) = \frac{n}{2}\left[1 + e^{-\alpha_2 t}\right] \tag{11.105}$$

olur. Burada,

$$\alpha_2 = Sv_b / 2V \tag{11.106}$$

kısaltması yapıldı. Oysa kabı birinci kesimindeki b tipi molekül sayısı

$$n_{b_1}(t) = \frac{n}{2}\left[1 - e^{-\alpha_2 t}\right] \tag{11.107}$$

ile verilir.

Sonuç olarak, kabın birinci kesiminde, herhangi bir t anında, bulunan a ve b tipi sayısı, (11.102) ve (11.107) den,

$$\begin{aligned} n_1(t) &= n_{a_1}(t) + n_{b_1}(t) \\ &= \frac{n}{2}\left[2 + e^{-\alpha_1 t} - e^{-\alpha_2 t}\right] \end{aligned} \tag{11.108}$$

olacaktır. Benzer biçimde, kabın ikinci kesiminde, herhangi bir t anında, bulunan a ve b tipi parçacık sayısı, (11.104) ve (11.105) bağıntılarından,

$$\begin{aligned} n_2(t) &= n_{a_2}(t) + n_{b_2}(t) \\ &= \frac{n}{2}\left[2 - e^{-\alpha_1 t} + e^{-\alpha_2 t}\right] \end{aligned} \tag{11.109}$$

olur.

11.11. Bölüm Sonu Sorular

1. Örnek Çözüm 3 deki tüpte birim zamanda akan madde mikarını ifade ediniz.

2. Örnek Çözüm 4 te verilen Argon gazının ağdalı akış katsayısının deneysel olarak ölçülen değeri $\eta = 2.27 \times 10^{-5} kg\ m^{-1}\ s^{-1}$ dir. Oradaki işlemlerde v_{kok} yerine molekülsel hız bağıntısını kullanmak uygun bir yaklaşım olur mu?

3. 273K sıcaklığında ve 1 atmosfer basınçta, helyum gazının ağdalı akış katsayı η_1, atom ağırlığı M_1, tesir kesiti σ_1 ve argon gazınınkiler de sırasıyla η_2, M_2, σ_2 ise K_2/K_1, D_2/D_1 oranlarını bulunuz.

4. Yarıçapı 0.5m olan küre biçimindeki bir kapta 1 atmosfer basıncında ^{14}N gazı bulunmaktadır. Kaba bir miktar ^{15}N gazı yollanıyor. Karışımın gelişigüzel bir dağılım göstermesi için gerekli süreyi yaklaşık olarak ifade ediniz. ($v \cong 400 m/s$, $\tau = 5 \times 10^{-10}$ s).

5. Millikan yağ dalması deneyinde, elektronun ulaştığı limit hız, içinde hareket ettiği ortamın ağdalı akış katsayısıyla ters orantılıdır. Elektronun limit hızının ortamın sıcaklığına ve basıncına göre değişimini tartışınız.

6. Yarıçapları R_1, $R_2 (R_1 > R_2)$, uzunlukları L ve sıcaklıkları T_1, T_2 $(T_1 > T_2)$ olan iki silindir eş eksenli olarak iç içe konuyor. T_1 ve T_2 arasında bir ilişki kurunuz.

7. 7. soruyu yarıçapları, R_1 ve R_2 olan iki küre içi çözünüz.

8. Gazlarda sıcaklık arttıkça ağdalı akış katsayısı artar. Sıvılarda durum bununu tersidir. Nedenini tartışınız.

9. Bir gaz sisteminde molekül yoğunluğu 3×10^{25} molekül/m^3 ve bir molekülün çapı 2×10^{-10}m ise ortalama serbest yol kaç metredir?

10. O_2 moleküllerinden oluşan bir gaz sisteminde ortalama serbest yol 3×10^{-2}m dir. Moleküllerden bir grup aynı v_{kok} hızıyla aynı anda harekete başlıyor. Harekete başladıktan kaç saniye sonra bu gruptaki moleküllerin yarısı çarpışmadan kalabilir? Ortamın sıcaklığı T = 300K dir.

11. Ortalama serbest yolu $\bar{l} = 0.059$ mm olan helyum atomunun çarpışmadan 0.5 mm hareket etme olasılığı kaçtır?

12. İç yarıçapı r_1, sıcaklığı T_1, dış yarıçapı r_2 sıcaklığı T_2 olan bir küre kabuğundaki sıcaklık, dağılımını veren bir ifade bulunuz.

13. (11.105) ve (11.107) bağıntılarını türetiniz ve verilen sistemin basıncını zamana göre irdeleyiniz.

KAYNAKLAR

1. Adkins, C,J. ; Equilibrium Thermodynamics.
   Cambridge Univ. Press, Cambridge, Third Ed. 1983.
2. Barford, N.C.; Experimental Measurments: Precision, Error and Truth.
   John Wiley and Sons, Chichester, Second Ed. 1985.
3. Buchdahl, H.A.; Twenty Lectures on Thermodynamics.
   Pergamon Press, Oxford 1975.
4. Eisberg, R., Resnick, R.; Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles.
   John Wiley and Sons, New York 1984.
5. Gasser, R.P.H., Richards, W.G.; Entropy and Energy Levels.
   Oxford University Press (ELBS ed.) 1985.
6. Ginsburg, V.L., Levin, L.M., Rabinovich, M.S. Sivukhin, D.V.; Problem in Undergraduate Physics. Vol.IV.
   Pergamon Press, Oxford 1965.
7. Kittel, C.; Elementary Statistical Physics.
   John Wiley and Sons, New York 1958.
8. Kittel, C.; Thermal Physics.
   John Wiley and Sons, New York 1969.
9. Kittel, C; Introduction to Solid State Physics.
   John Wiley and Sons, New York, Third Edition, 1966.
10. Kubo, R.; Statistical Mechanics, on Advanced Couse With Problem and Solutions.
    North-Holland Pub. Comp. London, 1965.
11. Landau, L.D. and Lifshitz, E.M.; Statistical Physics.
    Pergamon Press, Oxford 1959.
12. Mandl, F.; Statistical Physics.
    John Wiley and Sons New York, Reprinted 1980.
13. Matveev, A.N.; Molecular Physics.
    Mir Publiznedz. Moscow 1985.
14. Reif, F.; Fundamentals of Statistical and Thermal Physics.
    Mc Graw-Hill Book Company, New York 1965.
15. Reif, F.; Statistical Physics.
    Mc Graw-Hill Book Company, New York 1967.
16. Rosser, W.G.V.; An Introduction to Statistical Physics.
    John Wiley and Sons, New York, Reprinted 1985.
17. Sears, F.W., Salinger, G.L.; Thermodynamics Kinetic Theory and Statistical Thermodynamics.
    Addison-Wesley Pub. Company, London, Third Ed. 1975

18. Walton, A.J.; Three Phases of Matter
Oxford University Press (ELBS ed.) 1985.

Ayrıca, kuantum mekanik, atomik ve molekül spektroskopi, çağdaş fizik kavramları ve bu kitapta kullanılan matematiksel bağıntılar için aşağıdaki kaynaklara başvurulmuştur.

19. Feynman, R.P., Leighton, R.B., Sands, M.; The Feynman Lectures on Physics. Vol. I, II and III.
Addison-Wesley, Reading, Second Print 1966.

20. Martin, J.L.; Basic Quantum Mechanics.
Clarendon Press, Oxford 1981.

21. Walker, S., Straw, H. ; Spectroscopy. Vol. I.
Chapman and Hall Ltd. 1961.

22. Wichmann, E.H.; Quantum Physics.
Mc Graww-Hill Book Company, New York 1971.

23. Woodgate, G.K.; Elementary Atomic Structure.
Clarendon Press, Oxford, Second Ed. 1983.

24. Brehm, J.J. and Mullin, W.J.; Introduction to the Structure of Matter.
John Wiley and Sons. 1989

25. Dwight, H.B.; Tables of Integrals and Other Mathematical Data .
The Macmillan Company, New York, Fourth Ed. 1966.

EKLER

EK1. KİTAPTA GEÇEN BAZI FİZİKSEL BÜYÜKLÜKLER

Işık Hızı	$c=2.99\times10^{8}$ m/s
Planck değişmezi	$h=6.63\times10^{-34}$ J.s
	$\hbar=1.05\times10^{-34}$ J.s
Boltzmann değişmezi	$k=1.38\times10^{-23}$ J/K
Gaz değişmezi	$R=8.31$ J mol^{-1} K^{-1}
Avogadro sayısı	$N_A = 6.02\times10^{23}$ mol^{-1}
Elektronun yükü	$e=1.602\times10^{-19}$C
Elektronun kütlesi	$m_e=9.11\times10^{-31}$kg
Protonun kütlesi	$m_p=1.6726\times10^{-27}$kg
Nötronun kütlesi	$m_n=1.6749\times10^{-27}$kg
Bohr magnetonu	$\beta=9.273\times10^{-24}$ Am^2
Çekirdek magnetonu	$\mu_n=5.050\times10^{-27}$ Am^2
Stefan çarpanı	$\sigma=5.67\times10^{-8}$ Wm^{-2}K^{-4}
Güneşin yarçapı	$R_G = 6.96\times10^{8}$m
Dünyanın yarıçapı	$R_D = 6.38\times10^{6}$m
Ayın yarıçapı	$R_A = 1.74\times10^{6}$m
Güneş-Dünya uzaklığı	$D_{GD} = 1.50\times10^{11}$m
Dünya-Ay uzaklığı	$D_{DA} = 3.84\times10^{8}$m
Işık yılı	IY = 9.46×10^{15}m
Güneşin kütlesi	$M_G = 1.9\times10^{30}$kg
Dünyanın kütlesi	$M_D = 5.98\times10^{24}$kg
Ayın kütlesi	$M_A = 7.35\times10^{22}$kg
1 elktronvolt = 1.602×10^{-19} J	

EK 2. KİTAPTA KULLANILAN MATEMATİKSEL BAĞINTILAR

Bu kitabın kapsamı içinde kalan bağıntı ve eşitliklerin türetilmesinde kullanılan integral, toplama, seriye açılım gibi matematiksel bağıntıların bir kesimi, kısmen ya da tümüyle türetilerek, bir kesimi de doğrudan doğruya sonuç olarak kullanılmıştır.

Okuyucuya kolaylık sağlayacağı düşüncesiyle, bu tür bağıntılardan bazıları, biraz ayrıntı içerecek biçimde ele alınmıştır.

Ek 2.1. Stirling Yaklaşımı

İstatistik fizikte, parçacık sayısının çok büyük örneğin Avogadro sayısına yakın, olduğu durumlarda N! gibi bir niceliği hesaplamak uzun işlemler gerektirir. Bu nedenle, N nin büyük olduğu durumlarda N! hesaplamak için, olayın genelliğinden birşey kaybetmemek üzere, bir yaklaşım yapmak uygun olur.

Tanım gereği,

$$N! = 1x2x3x \ldots\ldots (N-1)xN \qquad (1)$$

dir. Buradan ln ye geçilirse,

$$\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \ldots\ln(N-1) + \ln N$$

$$= \sum_{r=1}^{N} \ln r \qquad (2)$$

yazılır. Burad, r nin bir birim değişmesi lnr yi fazlaca değiştirmeyeceği için yukarıdaki toplama yerine, integral işlemi yapılabilir. Yani,

$$\ln N! = \int_1^N \ln r\,dr = \left\{ r\ln r - r \right\}_1^N \qquad (3)$$

yazılır. Burada N>>1 olduğu için alt sınır 1 den 0 a götürülebilir.

Böylece,

$$\ln N! = N\ln N - N$$

bulunur. Bu bağıntı **Stirling yaklaşımı** adıyla kullanılmıştır.

Ek 2.2. Gauss Integralleri

x değişken, α değişmez bir nicelik, n ≥ 0 olmak üzere,

$$I(n)=\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^n dx \qquad (5)$$

bağıntısına **Gauss integrali** denir ve değeri üstel fonksiyonların bilinen özellikleri kullanılarak kolayca bulunur. Gauss integrali, n in birkaç değeri için Çizelge Ek 2.1 de toplanmıştır. Bu çizelge toplanan değerlere bağlı olarak,

$$I'(n)=\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^n dx \qquad (6)$$

integrallerinin değerleri de Çizelge Ek 2.1 in sağ tarafına toplanmıştır. Kuşkusuz I'(n) integral değerleri, n=1, 3, 5, ... gibi değerleri için sıfırdır.

ÇİZELGE EK 2.1. Gauss İntegralleri

n	I(n)	I'(n)
0	$\frac{\sqrt{\pi}}{2}\alpha^{-1/2}$	$\sqrt{\pi}\ \alpha^{-1/2}$
1	$\frac{1}{2}\alpha^{-1}$	0
2	$\frac{\sqrt{\pi}}{4}\alpha^{-3/2}$	$\frac{\sqrt{\pi}}{2}\alpha^{-3/2}$
3	$\frac{1}{2}\alpha^{-2}$	0
4	$\frac{3\sqrt{\pi}}{8}\alpha^{-5/2}$	$\frac{3\sqrt{\pi}}{4}\alpha^{-5/2}$
5	α^{-3}	0
6	$\frac{15\sqrt{\pi}}{16}\alpha^{-7/2}$	$\frac{15\sqrt{\pi}}{8}\alpha^{-7/2}$

Ek 2.3. Gama Fonksiyonları

x değişen ve n pozitif bir sayı olmak üzere,

$$\Gamma(n)=\int_o^\infty e^{-x}x^{n-1}dx \tag{7}$$

integraline **gama fonksiyonu** denir. Bu integrali oluşturmak için,

$$\int_o^\infty e^{-x}x^n dx$$

integralini ele alalım. Bu integral, kısmi integral yöntemiyle,

$$\int_o^\infty e^{-x}x^n dx=-\left\{e^{-x}x^n\right\}_o^\infty+n\int_o^\infty e^{-x}x^{n-1}dx$$

yazılır. Burada birinci terim sıfır olduğu için,

$$\int_o^\infty e^{-x}x^n dx=n\int_o^\infty e^{-x}x^{n-1}dx \tag{8}$$

bulunur. Bu bağıntının sağ tarafına,

$$n\int_o^\infty e^{-x}x^{n-1}dx=-n\left\{e^{-x}x^{n-1}\right\}_o^\infty+n\int_o^\infty e^{-x}x^{n-2}dx$$

gibi arka arkaya kısmi integral uygulanırsa,

$$\int_o^\infty e^{-x}x^n dx=n(n-1)\,(n-2)\cdots(2)(1)$$

bulunur. Yani,

$$\int_o^\infty e^{-x}x^n dx=n! \tag{9}$$

dir.

Ayrıca, (7) ile verilen gama fonksiyonu tanımı, (8) ve (9) bağıntılarında kullanılırsa,

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n) = n! \qquad (10)$$

bulunur. Bu bağıntı n nin pozitif tam, ya da yarıtam sayı olması durumlarına karşı gelen gama fonksiyonlarının değerlerini bulmaya yeterlidir. Örneğin n pozitif tam sayı olmak üzere, (10) bağıntısının son iki eşitliğinden, n>0 olmak üzere,

$$\Gamma(n) = (n-1)! \qquad (11)$$

yazılır. Örnein, n= 1,2,3,4 değerleri için bu bağıntı dan,

$$\Gamma(1) = 1, \Gamma(2) = 1, \Gamma(3) = 2, \Gamma(4) = 6, \qquad (12)$$

bulunur.

Aksine, n pozitif yarı tamsayı ise, (10) bağıntısının ilk iki eşitliği kullanılırsa,

$$\Gamma(n+1) = \Gamma(n),$$

dir. Burada,

$$n = 1/2, 3/2, 5/2, \ldots \qquad (13)$$

gibi yarıtam sayı değerleri alır.

(13) bağıntısından bulunan gama fonksiyonu değerlerinden birkaçı Çizelge EK 2.2. de toplanmıştır. Bu çizelge de $\Gamma(1/2)=\sqrt{\pi}$ alınmıştır.

ÇİZELGE EK 2.2. n nin Yarı Tam Sayı Değerleri için Gama Fonksiyonu

n(yarıtam sayı)	Γ(n+1)
1/2	$\Gamma(3/2) = (1/2)\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}/2$
3/2	$\Gamma(5/2) = (3/2)\Gamma(3/2) = (3/4)\Gamma(1/2) = 3\sqrt{\pi}/4$
5/2	$\Gamma(7/2) = (5/2)\Gamma(5/2) = (15/8)\Gamma(1/2) = 15\sqrt{\pi}/8$
7/2	$\Gamma(9/2) = (7/2)\Gamma(7/2) = (105/16)\Gamma(1/2) = 105\sqrt{\pi}/16$
9/2	$\Gamma(11/2) = (9/2)\Gamma(9/2) = (945/32)\Gamma(1/2) = 945\sqrt{\pi}/32$

Gerçekte, (7) bağıntısında n = 1/2 alınırsa,

$$\Gamma(1/2)=\int_o^{\infty} e^{-x}x^{-1/2}dx$$

bulunur. Burada $x=y^2$ alınırsa,

$$\Gamma(1/2)=2\int_o^{\infty} e^{-y^2}dy$$

elde edilir. Oysa, bu integralin değeri Çizelge Ek 2.1 göre $\sqrt{\pi}$ ye eşittir. O halde,

$$\Gamma(1/2)=\sqrt{\pi} \qquad (14)$$

dir.

Ek 2.4. Zeta Fonksiyonu

Şimdi, s > o olmak üzere,

$$I_s=\int_o^{\infty}\frac{x^s dx}{e^x-1} \qquad (15)$$

gibi bir integrali ele alalım. Burada,

$$\frac{x^s}{e^x-1}=\frac{x^s e^{-x}}{1-e^{-x}}$$

$$=x^s e^{-x}\left\{1+e^{-x}+e^{-2x}+\cdots\right\} \qquad (16)$$

$$=\sum_{r=1}^{\infty} e^{-rx}x^s$$

yazılırsa,

$$I_s=\sum_{r=1}^{\infty}\int_o^{\infty} x^s e^{-rx}dx$$

bulunur. Eğer., xr=y değişken değiştirmesi yapılırsa,

$$I_s = \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r^{s+1}} \int_o^{\infty} e^{-y} y^s dy \qquad (17)$$

elde edilir. (17) bağıntısındaki integral (7) uyarınca gama fonksiyonudur. O halde, bu integral,

$$\Gamma(s+1) = \int_o^{\infty} e^{-y} y^s dy$$

biçimde yazılabilir ve değeri, s nin alacağı değere göre Çizelge Ek 2.2. den bulunur. Örneğin, s nin birkaç değerine karşı gelen gama fonksiyonu Çizelge Ek 2.3 de toplanmıştır.

ÇİZELGE EK 2.3. s nin Bazı Değerleri İçin Gama Fonksiyonları

s	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	3	$\frac{7}{2}$	4
$(s+1)$	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	3	$\frac{7}{2}$	4	$\frac{9}{2}$	5
$\Gamma(s+1)$	$\frac{\sqrt{\pi}}{2}$	1	$\frac{3\sqrt{\pi}}{4}$	2	$\frac{15\sqrt{\pi}}{8}$	6	$\frac{105\sqrt{\pi}}{16}$	24

(17) bağıntısındaki toplama ise **Riemann zeta fonksiyonudur** ve,

$$\xi(s+1) = \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r^{s+1}} \qquad (18)$$

yazılır. s nin birkaç değerine karşı gelen zeta fonksiyonun değerleri ise Çizelge Ek 2.4 de toplanmıştır.

ÇİZELGE EK 2.4. s nin Bazı Değerleri İçin Zeta Fonksiyonları

s	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	3
s+1	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	3	4
$\xi(s+1)$	2.612	$\frac{\pi^2}{6}=1.645$	1.341	1.202	$\frac{\pi^4}{90}=1.082$

O halde (15) eşitliği ile verilen bir integralin değeri, gama fonksiyonuyla zeta fonksiyonunun çarpımıdır :

$$I_s = \Gamma(s+1)\,\xi(s+1) \qquad (19)$$

Bu bağıntılardan yararlanarak bulunan ve bu kitapta sıkça kullanılan I_s değerleri Çizelge Ek 2.5 de toplanmıştır.

ÇİZELGE EK 2.5. s nin Bazı Değerleri İçin (15) Integralinin Aldığı Değerler.

s	I_s
$\frac{1}{2}$	$\int_0^\infty \frac{x^{1/2}dx}{e^x-1}=\Gamma(3/2)\xi(3/2)=2.612\sqrt{\pi}/2=1.845$
1	$\int_0^\infty \frac{xdx}{e^x-1}=\Gamma(2)\xi(2)=\pi^2/6=1.645$
$\frac{3}{2}$	$\int_0^\infty \frac{x^{3/2}dx}{e^x-1}=\Gamma(5/2)\xi(5/2)=1.341\sqrt{\pi}/4=1.783$
2	$\int_0^\infty \frac{x^2dx}{e^x-1}=\Gamma(3)\xi(3)=2x1.102=2.404$
3	$\int_0^\infty \frac{x^3dx}{e^x-1}=\Gamma(4)\xi(4)=6x\frac{\pi^4}{90}=\frac{\pi^4}{15}=6.494$

EK 2.5. Yaklaşık Değerleriyle Kullanılan Seriler

a) Logaritmik Seriler

x değişken olmak üzere,

$$\ln(1+x)=x-\frac{x^2}{2}+\frac{x^3}{3}-\frac{x^4}{4}+\cdots, \qquad -1<x\leq 1 \tag{20}$$

$$\ln(1-x)=x-\frac{x^2}{2}-\frac{x^3}{3}-\frac{x^4}{4}+\cdots, \qquad -1<x\leq 1 \tag{21}$$

açılınımlarının bazen yalnızca ilk, bazen de ilk iki terimi kullanılmıştır.

Ayrıca,

x>>1 olduğu durumlarda,

$$\ln(1\pm x)\approx \pm \ln x \tag{22}$$

olarak kullanılmıştır.

b) Trigonametrik Seriler

$$\sin x=x-\frac{x^3}{6}+\frac{x^5}{120}-\cdots \tag{23}$$

$$\cos x=x-\frac{x^2}{4}+\frac{x^4}{24}-\frac{x^6}{720}+\cdots \tag{24}$$

$$\frac{1}{\sin x}=\frac{1}{x}\left\{1+\frac{x^2}{6}+\frac{7x^4}{360}+\cdots\right\} \tag{25}$$

$$\sinh x=x+\frac{x^3}{6}+\frac{x^5}{120}+\cdots \tag{26}$$

$$\cosh x = 1 + \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{24} + \frac{x^6}{720} + \cdots \tag{27}$$

$$\coth x = \frac{1}{x}\left\{1 + \frac{x^2}{3} - \frac{x^3}{45} + \frac{2x^5}{945} - \cdots\right\} \tag{28}$$

c) Aritmetik Seriler

$$(1 \pm x)^n = 1 \pm nx + \frac{n(n-1)}{2}x^2 \pm \frac{n(n-1)(n-2)}{6}x^2 + \cdots \tag{29}$$

dir. Buna göre $x^2 \leq 1$ olmak üzere,

$$(1 \pm x)^{1/4} = 1 \pm \frac{x}{4} - \frac{3x^2}{32} \pm \frac{7x^3}{128} - \cdots \tag{30}$$

$$(1 \pm x)^{1/3} = 1 \pm \frac{x}{3} - \frac{x^2}{9} \pm \frac{5x^3}{81} - \cdots \tag{31}$$

$$(1 \pm x)^{1/2} = 1 \pm \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} \pm \frac{x^3}{16} - \cdots \tag{32}$$

$$(1 \pm x)^{3/2} = 1 \pm \frac{3x}{2} + \frac{3x^2}{8} \pm \frac{x^3}{16} + \cdots \tag{33}$$

$$(1 \pm x)^{5/2} = 1 \pm \frac{3x}{2} + \frac{15x^2}{8} \pm \frac{5x^3}{16} - \cdots \tag{34}$$

dır. $x^2<1$ olmak üzere,

$$(1 \pm x)^{-1/4} = 1 \mp \frac{x}{4} + \frac{5x^2}{32} \mp \frac{15x^3}{128} + \cdots \tag{35}$$

$$(1\pm x)^{-1/3} = 1 \mp \frac{x}{3} + \frac{2x^2}{9} \mp \frac{14x^3}{81} + \cdots \quad (36)$$

$$(1\pm x)^{-1/2} = 1 \mp \frac{x}{2} + \frac{3x^2}{8} \mp \frac{5x^3}{16} + \cdots \quad (37)$$

$$(1\pm x)^{-1} = 1 \mp x + x^2 \mp x^3 + \cdots \quad (38)$$

$$(1\pm x)^{-3/2} = 1 \mp \frac{3x}{2} + \frac{15x^2}{8} \mp \frac{35x^3}{16} + \cdots \quad (39)$$

$$(1\pm x)^{-2} = 1 \mp 2x + 3x^2 \mp 4x^3 + \cdots \quad (40)$$

$$(1\pm x)^{-5/2} = 1 \mp \frac{5x}{2} + \frac{35x^2}{8} \mp \frac{105x^3}{16} + \cdots \quad (41)$$

açılınımlarında da çoğu kez ilk iki terim kullanılmıştır.

Ayrıca,

$$1 + 2 + 3 + \cdots + n = n(n+1)/2 \quad (42)$$

$$1^2 + 2^2 + 3^2 + \cdots + n^2 = n(n+1)(2n+1)/6 \quad (43)$$

$$1^3 + 2^3 + 3^3 + \cdots + n^3 = n^2(n+1)^2/4 \quad (44)$$

olduğu göz önünde tutulmuştur.

d) Üstel Seriler

$x^2 < \infty$ olmak üzere,

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + \cdots \quad (45)$$

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{6} + \cdots \tag{46}$$

e) Maclaurin Serisi

x değişen olmak üzere f(x) fonksiyonunun x=0 civarındaki açılımı,

$$f(x) = f(0) + xf'(0) + \frac{x^2}{2}f''(0) + \frac{x^3}{6}f'''(0) + \cdots \tag{47}$$

dir. burada, f', f'', f''', f(x) in x e göre sırasıyla 1., 2., 3. türevleridir.

EK 2.6. Taylor Açılınımı

Benzer biçimde,

$$f(x + x_o) = f(x) + x_o f'(x) + \frac{x_o^2}{2}f''(x) + \frac{x_o^3}{6}f'''(x) + \cdots \tag{48}$$

yazılan bağıntıya Taylor açılınımı denir.

EK 3. BÖLÜM SONU SORULARIN YANITLARI

BÖLÜM I

1.4. $w = v^2 p^2 / R$

1.7. 1/32

1.9. $\{2/N!\}\{1/2\}^{2N}$

1.10. 2

1.11. 0.246

1.14. 10^4, 10^8, 10^{12}

1.15. a) 81/256, b) 108/256 c) 54/256, d) 12/256, e) 1/256

1.16. a) 0.1296, b) 0.0728, c) 0.1223

BÖLÜM II

2.1.

	Ω	$\bar{N}$
MB	2250, 2400, 10800, 2055, 3840, 4320	0.84, 1.90, 1.39, 0.77
BE	45, 50, 120, 75, 60, 100	0.71, 1.97, 1.33, 0.74
FD	60, 12, 6	0.85, 1.92, 1.39, 0.77

2.2.

	Ω	$\bar{N}$
Ayırdedilemeyen	5,4,3,2,1	1.33, 2.66
Ayırdedilebilen	16,32,24,8,1	1.33, 2.67

2.3. 189, 189, 270, 189, 405, 300, 270, 270, 540, 270, 300, 360, 189, 36; 3.13, 1.86, 0.92, 0.48, 0.24, 0.12, 0.05

2.4. 3,27, 3, 9; 0.79, 0.64, 0.43, 0.07

2.5. 91854, 229635, 459270, 306180, 918540, 459270, 2187: 3.22, 1.89, 0.92, 0.52, 0.23, 0.09, 0.03

2.6. **a)** 729, **b)** 60, **c)** 90, **d)** 126

2.7. **a)** $(N-n)^2 / n^2$

2.8. **a)** $(E_r - E_o)/2\mu_o H$, **b)** $P_o e^{-(E_r-E_o)/kT}$

2.9. 3600J

2.10. Uyuşur.

2.11. 3024, 4000, 3600, 1

2.13. **a)** 28, **b)** 1, **c)** 1, **d)** 3

2.14. **a)** 8

2.16. **a)** 10, **b)** 3, **c)** 10

BÖLÜM III

3.1. **a)** B den A ya **b)** olur, **c)** olabilir.

3.2. $\cong 0.039$

3.4. **a)** 298K, **b)** 6.2J/K **c)** $\cong$19750J

3.9. $\pm\infty$K

BÖLÜM IV

4.3. 0.29, 0.32, 0.24, 0.15

4.7. H_2:3, D_2:2

4.8. **a)** $\cong 1$, **b)** $\cong 10^{-7}$ **c)** $\cong 10^{-99}$, **d)** $< 10^{-99}$

BÖLÜM V

5.4. **a)** $1+2e^{-\varepsilon/kT}$ **b)** $2\varepsilon/\{2+e^{-\varepsilon/kT}\}$ **c)** $2k(\varepsilon/kT)^2\{e^{\varepsilon/kT}(2+e^{\varepsilon/kT})^2\}$

5.5. $3kT/4$

5.7. 0.6K

5.8. $0.32\text{x}10^{-3}$ K

5.9. **a)** $1+\lambda+\lambda e^{-\varepsilon/kT}$ **b)** $\lambda\{1+e^{-\varepsilon/kT}\}/\{1+\lambda+\lambda e^{-\varepsilon/kT}\}$

c) $\varepsilon\lambda e^{-\varepsilon/kT}/\{1+\lambda+\lambda e^{-\varepsilon kT}\}$

5.11. **a)** $1+3e^{-2\beta}+5e^{-6\beta}+7e^{-12\beta}$

b) 0.70, 0.29, 0.009;0.00003

5.13. 0.55,1.04

BÖLÜM VI

6.2. **a)** 6.2atm, **b)** 832K

6.3. $(2kT^2/3V)(\partial p/\partial T)$

6.4. 3, 5, 8

6.5. **a)** 5R/2, **b)** 1500J **c)** 0 **d)** 2.83Rv

6.6. $\{1-(V_b-V_a)^{\gamma-1}\}$

6.8. $(\xi/N) = 11.31\text{x}10^{11/2}$

$(F/N) = -5.9\text{x}10^{-22}$ J/molekül

$(E/N) = 6.21\text{x}10^{-23}$ J/molekül

$(C_v/N) = 2.07\text{x}10^{-25}$ JK^{-1}/molekül

$(S/N) = 1.88\text{x}10^{-24}$ JK^{-1}/molekül

$Z=e^{14.343N}$, $\mu= -0.55\text{x}10^{24}$ J

6.9. $\theta_d << T$ için $k\{\ln(2T/\theta_d)+1\}$

6.10. $\text{Orto}: \frac{700}{3}k\left(\frac{\theta_d}{T}\right)^2 e^{-10\theta_d/T}$

$$\text{Para}: 180k\left(\frac{\theta_d}{T}\right)^2 e^{-6\theta_d/T}$$

6.12. $\bar{E}=4\alpha kVT^5$, $C_v = 20\alpha kVT^4$

$S = 5\alpha kVT^4$, $\bar{p} = \alpha kVT^5$

$F= -\alpha kVT^5$

6.13. 0.92Nk

6.15. $-kTlnkT\{mkT/2\pi\hbar^2\}^{3/2}\xi_{iç}$

6.16. **a)** $(2.48)^N$, **b)** $0.95N\varepsilon$, **c)** 1.86Nk

6.18. $16\{(m_H + m_D)/(m_H + m_D)^{1/2}\}\{\omega_{H2}\,\omega_{D2}/\omega^2_{HD}\}$

BÖLÜM VII

7.3. $3.842x10^5 N/m^2$

7.5. **a)** $8.89x10^{-19}J$ **b)** $6.44x10^4K$ **c)** $1.40x10^6m/s$

7.6. Sırasıyla ; 0.999, 0.997, 0.981, 0.869, 0.746, 0.505, 0.476

7.7. Sırasıyla; 0.139, 0.126, 0.119, 0.112, 0.106, 0.099, 0.086, 0.074, 0.063 0.054

7.8. 16.8

BÖLÜM VIII

8.1. $8.58x10^{-2}K$; 0.91

8.2. 0.725, 0.552, 0.432, 0.342, 0.275, 0.224, 0.183, 0.151, 0.125

8.3. $0.63\theta_B$

8.4. **a)** $3.57x10^{-2}K$

b) $-2.29x10^{-51}J$

c) (111): $3.089x10^{40}$ J

(211): $6.178x10^{-40}J$

d) $7.41x10^{-12}$, 0.000000000000771

8.5. $1.283Nk(T/\theta_B)^{3/2}$

8.8. $1.34(m/2\pi\hbar^2)^{3/2}(kT)^{5/2}$; uyuşur.

8.9. $\{gV/2\pi^2\}\ \{m/\hbar\}^{5/2}$

8.10. Sırasıyla; 21.636 N $(kT/\hbar\omega_D)^3$, 2.74kT

BÖLÜM IX

9.1. $C_2/5$

9.3. Sırasıyla; $1:10^4 : 10^8$

9.6. $2.35x10^{11}$

9.7. $7.3x10^9 m$

9.8. Sırasıyla; $5.45x10^{14}$ $2.45x10^{25}$

9.10. **a)** $93548x10^{-10}$ m, **b)** $0.212x10^{-19}$J, **c)** 523.64 J/m^2s, **d)** $698.18x10^8 J/m^3$

BÖLÜM X

10.1. **a)** $P_{Ar} = P_{He}$, **b)** Aynı kalır.

10.3. $1.25x10^5 m$

10.4. **a)** $\propto T^{-1/2}$, **b)** $\propto T^{1/2}$

10.5. $2\{1-(\mu_2/\mu_1)^{1/2}\}$

10.6. Sırasıyla; 0, (kT/m), 0, 0, $kT(1+b^2)/m$

10.7. Sırasıyla; ν_o, $(\nu_o/c)^2$ (kT/m)

10.8. $2.5x10^6 s$

10.9. Sırasıyla; $(m_1/m_2)^{1/2}$, $\bar{P}_1 + \bar{P}_2$

BÖLÜM XI

11.1. $(\pi/8\eta)\ (d^4/L)\ \rho(x)\ (P_2-P_1)$

11.3. Birbirine eşit ve $(\eta_2/\eta_1)\ (M_1/M_2)$

11.4. $\cong 1.88x10^{-4}s$

11.6. $T_2-T_1 = \{Q/2\pi LK\}\ \vartheta n\ (R_1/R_2)$

11.7. T_2-T_1 = {Q/4πK} {(R_1-R_2)/(R_1 R_2)

11.9. 1.88×10^{-7}m

11.10. 3.05×10^{-5}s

11.11. 2.58×10^{-3}

11.12. $$T_1 + \frac{r_2}{r_2 - r_1}\left(\frac{r_1}{r} - 1\right)(T_1 - T_2)$$

DİZİN

A

Açısal mom. vektörü; 206
Ag; 324, 336
Ağdalı akış; 401, 402;405
--katsayısı; 406, 409
Al; 324, 336
Antisimetrik dal. fonk.; 51, 167, 172
Argon gazı; 265
--ağdalı akış kat.; 420
--entropi; 267
--kimyasal pot.; 265
--ort. enerji; 267
--serbest; 266
--üleşim fonk.; 268
Ağdalılık; 402
Aşırı iletken; 149
Atmosfer bas. yas.; 386
Au; 324
Ayırdedilebilen parç.; 9, 63, 156, 166, 168
Azot mol. durum yoğ.; 53-54

B

Bağıl standart sapm.; 18
Bakır metali; 305, 307, 326, 344
Basit etkileşmeler; 67-71
Basit titreşiçi;
--entropi; 128, 203
--girilebilir dur.; 74
--ısı sığası; 202
--kuantum dur.; 75
--ort. enerji; 202
--sıcaklık; 129
--üleşim fonk.; 234
Basınç; 125
-dağılganlık; 281
fermi gazı- ; 294-304
-taşınımı; 382
Binom dağılımı; 1, 12, 15, 33
--dağılganlık; 19
-- ort. değerler; 18-21
Bir boy. Fermi gazı; 288
--,-durum yoğ.;290
--,-taban enerji; 288
Bir boy. hareket;
---durum yoğ.; 51
---enerji; 51
---evre uzayı; 74
---kuantum dur.; 51
Birinci moment; 17
BE parçacıkları; 63, 69, 93, 97
Boltzmann;
-çarpanı; 176
-dağ. fonk.; 160
-entropisi; 247
Bose-Einstein yoğ.; 332
--sıcaklığı; 332
Bozon; 63, 152, 161, 164, 166, 167, 169
-büyük üleşim fok.; 210
-çek. dön.--;239
-dağılım fonk.; 152
-kimyasal pot.; 162
-ort. enerji; 162
-par. say. dağ.; 214
Bozon gazı; 327, 342
--,--düş. sıc. par. say.; 332
--, --ısı sığası; 333
--, --ort. enerji; 332
--Gibbs enerji; 364
--üleşim fonk.; 210
--yük. sıc.; 336
--,--ort. enerji; 334
Brownian hareket; 27
Buz; 149
Büyük kanonik dağ.; 178
Büyük kanonim küme;
---ort. enerji; 183
---, -par. say.; 184
---serbest enerji; 188
-toplama; 179, 209-213
-üleşim fonk.; 179

C

Carnot Çevrimi; 271
CH_4; 262
CO_2, 254
--dönme har.; 257
--ötelen. -; 255
--titreşim-;259
--üleşim fonk.; 254
C_p, C_V ars. ilişki; 269
Cs; 324
Cu; 324, 344
Curie yasasa; 198

Ç

Çakışık enerji düz.; 42
-fermi gazı; 298
-olmayan en. düz.; 42
-,-fermi gaz; 285, 309
Çakışma fonk.; 16
-sayısı; 42
Çarpım fonk.; 14
Çarpımın ort. değ.; 17
Çarpışma hızı, 393
-olasılığı; 393
Çekirdek-dönme üleş. fonk.; 238
bozon----; 239
fermiyon----; 239
hidrojen mol.-----;275
-üleşim fonk.; 236
Çok atomlu mol-üleş. fonk.; 242

D

Dağılım fonksiyonu; 151-161
Boltzmann--;152,160
fermiyon--;154
fonon--; 156
foton--;155
klasik yak.; 160
MB--;157
Dağılganlık; 17-18
Binom dağ-; 20
büy. kan. küme-;193
kanonik küme-; 191,212,231
mıknatıslanma-; 26
ort. enerji-; 191
par. sayısında-; 194, 212
Dalgalanma; 10
De Broglie dalgaboyu; 245
Debye modeli; 318
-frekansı; 321
-sıcaklığı; 322, 336
-T^3 yasası; 321
Değişmez ent. alt. genişleme; 270
Denge değişmezi; 250, 264
Denge durumu; 9, 45
ideal gaz. --;248
ısıl-; 5, 69
D_2 molekülü; 174, 284
Doyma durumu; 198
Dulong-Petit yasası; 314
Durgun duygunluk; 209
-kuantum durumu; 37
Durum denklemi; 125
bir zincir. --; 145
ideal gaz. --; 248
tek at. mol.; 248
üç boy. fermi gaz; 310
Durum yoğunluğu; 51
Azot mol. --; 52-54
bir boy. har. --; 51
bozon. --; 327
-- fermiyon. --; 29, 286
iki boy. har. --; 52
üç --,--; 54
üç - fermiyon --; 291
fonon. --; 39
foton. --; 347

E

Einstein modeli; 315
- sıcaklığı; 316
Elektriksel ilet.; 410-414
Elektriksel kut.; 217-220
Enerji durumları; 42
Enerji düzeyleri; 42
Enerji üstten sın. sistem; 120, 129

Entropi; 105
-artma eğl. gös.; 109
basit titreşici-; 128, 201
Boltzmann-; 247
bozonlarda-; 336
-enerjiye bağ.; 107-109
enerjisi üstten sın. sistem.-; 129
etkileşme içinde. sistem.-; 113
evrensel çek. alt.-; 279
fermiyonlarda-; 303
fononlarda-; 356
genelleştirilmiş-; 111
ideal gaz.-; 246
iki atomlu mol.-; 253
-düzeyli sis.-; 133, 196
kanonik kümede-; 186
klasik dön. har.-; 253
magnetik sis.-; 140
tek atom. mol.-; 246
Etilen; 281
ESR; 228
Eşüleşim Kuramı; 188-191
Evre noktası; 39
-uzayı; 39, 48
--kuantumlanması; 48
Evrensel çek. kuv. etk.; 277
-entropi; 279
-ısı sığası; 280
-kimyasal pot.; 278
-ort. enerji; 279
-serbest-; 278
-üleşim fonk.; 277

F

Fe; 336
FD parçacıkları; 63, 66, 94, 98, 154, 166, 171
Fermi dağ. fonk.; 154, 174
-enerjisi; 286
-Nükleon gazı; 308
-, --sıcaklığı; 309
-sıcaklığı; 299
Fermi gazı; 285
bir boy. -- taban enerji; 288
--,--durum yoğ.; 290
çakışık--; 285
çakış olm. --; 285, 309
üç boy. --basınç; 303, 331
--, --dur. denk.; 310
--, --yoğ.; 291
--, --enerji; 293
--, --entropi; 303
--, --ısı sığası; 302
--, --kimyasal pot.; 299
--, --ort. enerji.; 300
--, --ort. par. say.; 297
--, --taban-; 293
--, --üleşim fonk.; 302
Fermiyon (bkz. Fermi gazı ve)
-büy. üleş. fonk.; 211
-çek. dön. --; 239
-par. say. dağ.; 214
Fonon dağ. fonk.; 156
Fonon gazı; 156, 315
--dur. yoğ.; 319
--entropi; 324, 336
--ısı sığası; 326
-modu yoğ.; 320
-- ort. enerji; 342
-- ort. par. say.; 321
--serbest enerji; 325
--üleşim fonk.; 325
--düşük sıc. entropi; 324
--,--serbest enerji; 325
--yük. sıc. ısı sığası; 326
Foton enerji akısı; 352
Foton gazı;
--basınç; 356
--dağ. fonk.; 155
--dur. yoğ.; 347
--entropi; 356
--ısı sığası; 356
-modu yoğ.; 347, 357
--ort. par. say.; 365
--sorbest enerji; 356
--üleşim fonk.; 355
--ter. nicelikler; 354-357
Fourier denklemi; 407

G

Gauss dağılımı; 23, 35
Gaz akışı; 380
Gaz mol. dağılganlık; 23
Gaz sızıntısı; 380, 389
Gelişigüzel olm. dağılım; 11
Gelişigüzel yürüme har.; 27, 73
---dağılğanlık; 30
---ort. değer.; 27
Genelleştirilmiş entropi; 111
Gibbs çarpanı; 178
-çelişkisi; 135
-entropisi; 247
-serbest enerji; 188
-toplamı; 179, 209-212
Girilebilir durum; 44, 126
basit titreşici --; 74
bir zincirde --; 76
enerjisi üstten sın sis.--; 129
iki düzeyli sis. --; 133
ısıl etkileşen sis. --; 80
klasik --; 44, 55, 73
kuantum --;44
--saptanması; 46
Grafit; 337
-dur. yoğ.; 338
-ısı sığası; 340
-ort. enerji; 340

H

Hamiltoniyen; 39, 181
Heisenberg bel. ilk.; 48
Helyum gazı buh. bas.; 383
He; 280
HD mol.; 276, 283
H_2 mol.; 174, 284
Hidrodinamik akış; 380
Hidrojen mol.; 275
--çek. dön. üleş. fonk.; 276
orto--; 275
para--; 275
Hız uzay. mol. yoğ.; 373

I

Isı akısı; 411
Isı deposi; 141
Isı Sığası; 121
basit titr. --; 202
bir atom. mol. --; 248
bozon gazı --; 334
evr. çek. alt. --; 280
Fermi gazı --; 302
foton gazı --; 356
iki atm. mol. --; 248
iki boy. har. --; 253
iki düzeyli sis. --; 134, 195
katılarda --; 205, 314
klasik dön. har. --; 252
tek atom. mol. --; 253
Isıl denge; 5, 69
-enerji; 190
-etkileşme; 69, 88-91
-etk. dur. say.; 80-86
-iletkenlik; 401, 406-409
--katsayısı; 407
- ışıma:; 345

İ

İç sür. katsayısı; 403
İdeal gaz; 9, 229
--basınç; 248
--Carnot çev.; 271
--c_v, c_p aras. iliş.; 269
--çekirdek üleş. fonk.; 236
--denge durumu; 248
--dönme üleş. fonk.; 232
--durum denk.; 248
--elektronik üleş. fonk.; 236
--entropi; 246
--eş entr. genişleme; 270
--iç üleşim fonk.; 237
--ısı sığası; 248
--kim. pot.; 144
--klasik dön. üleş. fonk.; 234
--, --titr. --; 236

--kütle etki yasası; 248
--ort. enerji; 245
--serbest -; 262
--titreşim üleş. fonk.; 234
--üleşim fonk.; 238-242
İç üleşim fonk.; 238-242
İki atomlu molekül; 238
---çek. üleş. fonk.; 238
---çek. dön.--; 238
---dönme --; 234
---elek. --; 236
---entropi; 253
---ısı sığası; 254
---kim. pot.; 287
---serbest enerji; 253
---titr. üleş. fonk.; 283
---üleşim fonk.; 236
İki boyutlu hareket;
---Debye frek.; 338
---dur. yoğ.; 53, 338
---enerji; 52, 339
---ısı sığası; 340
İki düzeyli sistem; 134, 195
---Curi yas.; 198
---enerji; 195
---entropi; 134, 195
---ısı sığası; 134, 195
---miknatıslan; 195
---olasılık; 199
---sıcaklık; 134
İkinci Moment; 17
İstatistik Fizik; 2
klasik --: 2
kuantum --; 2
İstatistiksel ağırlık; 58-67, 172
BE par. --; 64, 93, 97
FD -, --; 66, 94, 98
ısıl etk. sis. --;94
MB par. --; 63, 92, 95
İstatistik olarak bağ. olay. olasılık; 7
İvmesiz akış; 418

J

Jiromagnetik oran; 223

K

K; 324
Kanonik dağılım; 176
--basınç; 186
--enerji dağıl.; 191
--entropi; 186
--kim. pot.; 188
--makros. iş; 184
--ort. enerji; 183
--serbest enerji; 187
Kanonik küme (ve bkz. kan. dağ.); 177
Kapalı sistem; 5
--entropi; 109
Katılarda öz ısı (bkz. ısı sığası ve); 205
Debye mod. göre ---;321
Einstein -- ---; 315
üleşim kura. göre ---; 205
Kendiliğinden yay. har.; 408-410
--kat.; 409
Keratin; 217
Kimyasal potansiyel; 116
bozonlarda--: 161
evr. çek. alt. --; 278
fermiyonlarda --; 299
ideal gaz. --; 144
iki atom. mol. --; 287
iki spin. sis.; 147
kanonik küme. --; 188
tek atom. mo. --; 243
Kinetik kuram --; 3
ideal gaz. --; 369-391
Klasik evre uzayı; 55
Klasik dönme hareketi; 252
---entropi; 253
---ısı sığası; 254
---ort. enerji; 253
---serbest-; 253
---üleş. fonk.; 232, 252
Klasik İst. Fizik; 2
---üleş. fonk. 180

Klasik termodinamik; 1
Klasik yaklaşım; 160, 244
--MB dağılımı; 160
Kuantum İst. Fizik; 2
Kuantum Durumu; 39, 43, 45
basit titr. --; 74
bir boy. --; 51
iki-,--; 52
üç-,--; 54
Kuantum hacmi; 244
Küme; 6
-ortalaması; 16
Kütle-Etki Yasası; 248

L

Lagrange denk.; 153, 154, 156, 157
Laser; 121
Li; 324

M

Magnetik duygunluk; 198
Magnetik sistem;
--doyma dur.; 198
--entropi; 140
Magnetik soğutma; 141
Makroskopik durum; 38
-iş; 70, 184
-saç. Tes. kes; 396
Maser; 121
Maxwell akış dağılımı; 382
Maxwell-Boltzmann dağ. fonk.; 157
-hız --; 370
--hızbil. -; 374
Mekanik etkileşme; 70
Metal. ısıl ilet.; 421
Mıknatıslanma;
-bağıl stan. sapma; 18
iki düzey. sis.-; 133, 196
-dağılganlık; 26
spin sist. –141
Mikroskopik durum; 38
-Saç. Tes. Kes; 396
MB parçacıkları; 63
--dağılım; 72
--ist. ağırlık; 63, 86, 92, 95
Molekül Akısı; 378, 396, 401
Molekül yoğunluğu;
hız uzayında --; 373
Molekülsel hız; 372
Momentum taşınımı; 382
Mutlak sıcaklık; 106

N

Na; 307, 324
Negatif sıcaklık; 117-121, 132, 150
Neon gazı; 283
NMR; 220
Nükleon; 308
-Fermi enerjisi; 309
-Fermi sıcaklığı; 309

O

Olasılık; 5
-dağılımı; 28
-işlemleri; 6-9
-tam. koş.; 7
Olası dağılım; 11
Oksijen; 301
Ortalama değer; 6, 16
binom dağ. -; 18-21
büy. kan. küm. --; 183
çarpımın --; 17
gel. güz. har.--27-31
kanonik küm. --; 183
toplamın --; 17
Ortalama enerji;
basit titr. --; 202
BE parç.; 161, 171
bozon gazı--; 161
büy. kanonik küme. --; 183
evr. çek. alt. sis. --; 279
Fermi gazı. --; 310
fonon gazı --; 322
foton gazı --; 355
ideal gazlarda --; 245
iki düzeyli sist. --; 134, 200

kanonik küm. --; 183
katılarda --; 205
klasik dön. har. --; 253
tek atom. mol. --; 245
Ortalama serbest yol; 399-400
Orto hidrojen; 275
-molekül; 240

Ö

Öz ısı (bkz. ısı sığası); 121
Özdeş par. ayırdedilmezliği; 49, 137

P

Para hidrojen, 275
-molekül; 240
Paramagnetizm; 205-209
Pauli dışarlama ilke.; 47, 166
Planck ışıma yas.; 348
Poisson dağılım; 30, 36, 224

R

Reighlay-Jeans Yasası; 350, 359

S

Sackur-Tetrode; 247
Saçılma Tesir Kesiti; 396
Schrödinger denklemi; 39
Serbest enerji; 150, 174, 191
bozon gazı. --; 344
evr. çek. alt. sis. --; 278
fonon gazı. --; 325
foton gazı. --; 356
Serbestlik derecesi; 47
Simetri sayısı; 238, 283, 284
Simetrik dalga fonk.; 51, 167, 172, 240
Sistem; 5
açık -; 5
kapalı -; 5
yalıtık -; 5
Siyah cisim ışıması; 347, 362
--olarak güneş; 363
Sıcaklık; 105-107
Bose-; 332
bozon gazı -; 168
Debye -; 322, 336
Einstein -; 316
Fermi -; 299
iki düzey. sis. -; 133
negatif mutlak -; 117, 133
nükleon gazı -; 309
pozitif mutfak -; 105, 133
Sıfır nokta enerji; 206
-spin. sis. MB dağ.; 72
Spektros. yar. çarpanı; 206
Spin Sistemi; 13, 25, 31, 44, 78
--entropi; 134
--ısı sığası; 134
--kuantum dur.; 78, 79
--kim. pot.; 148
--mag. alan içinde --; 78
--sıcaklık; 140
--şekillenim say.; 11
Stefan çar.; 354
-yasası; 353
Sulu sıc. ölçer.; 148

Ş

Şekillenim; 9, 31, 32, 76

T

Taban enerji değeri;
bir boy. fermi gazı --; 288
üç boy. fermi gazı --; 293
Taşıma denklemi, 402, 406, 409
-süreci; 392
Tek atomlu moleküller; 243-248
---basınç; 248
---dur. denk.; 248
---entropi; 246
---ısı sığası; 248
---kim. pot.; 243
---ort. enerji; 245

üleş. fonk.; 237
Tek boy. hareket;
--- durum yağ.; 51
--- enerji; 51
--- evre uzayı; 74
--- kuantum dur.; 51
Temel postülatlar; 45-46
Termodinamik nicelikler;
Ar gazı --; 265-268, 301
CH_4 gazı --; 212-264
CO_2 gazı --; 254-262
evr. çek. alt. --; 277
Fermi fazı --; 294;305, 362
foton gazı; 354-357
Termodinamik olasılık (bkz. ist. ağırlık)
Termodinamik yasalar;
-birinci -; 123
-ikinci -; 124
-üçüncü -; 125
-sıfırınca -; 123
Tersinir süreç; 71
Tersinmez süreç; 72
Titreşim üleş. fonk. (bkz. basit titr.); 234
Toplam saç. te. kes.; 396
Türetme fonk.; 22

Ü

Üç boyutlu hareket;
---dur. yoğ.; 54
--enerji; 54
--gir. dur.; 55
Üleşim fonksiyonu; 177, 209
basit titr. --; 202
bozon gazı --; 210
bozon gazı ç-d--; 239
büyük--; 179
çekirde --; 236
çok atom. mol. --; 242
elek. --; 236
evr. çek. alt. --; 277
dönme har. --; 232
Fermi gazı --; 302
Fermi gazı ç-d--; 239
fonon gazı --; 325
foton gazı --; 355
iç --; 237
iki atom. mol. --; 237
---çekirdek --; 238
---çek. dön. --; 239
---dönme --; 232
---elektronik --; 236
---iç --; 234
---ötelenme --; 231
---titreşim --; 231
iki düzey. sis. --; 196
ideal gaz. --; 238
--çekirdek --; 238
--dönme --; 232
--elk. --; 236
--iç --; 237
--ötelenme --; 231
--titreşim --; 234
klasik dön. har. --; 252
klasik ist. fiz. --; 180
mag. sis. --; 196
orto mol. --; 240
ötelenme har. --; 231
para mol --; 240
spin sis. --; 196, 205
tek atom. mo. --; 237
--çekirdek --; 237
--elektr. --; 237
--ötelenme --; 237

Y

Yalıtık;
-sistem; 5
--ısı sığası; 121, 307
--ısıl etk.; 69
---denge; 6,69
Yalıtkanlarda ısıl ilet.; 421
Yarı-durgun süreç; 71
Yaşam bağıntısı; 394
Yayılma denklemi; 414
karşılıklı -; 415
--katsayısı; 417

W

Wien Yasası; 351, 359
- yer. değ. çar.; 349, 361
--- ilkesi; 349

Z

Zincirin girilebilir dur.; 75, 215
-durum denk.; 145
-uzunluğu; 217

öztek matbaacılık
tel : 319 00 36 Ank.

ISBN 975-491-003-0